

Gast-Dynamik in Clathrat-Hydraten

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Phys. Sascha Eschborn
aus Bensheim

Referent: Prof. Dr. Rudolf Feile
Korreferent: Prof. Dr. Franz Fujara

Tag der Einreichung: 24. 12. 2004
Tag der mündlichen Prüfung: 17. 01. 2005

Darmstadt 2005
D 17

Darin besteht das Wesen der Wissenschaft.
Zuerst denkt man etwas, das wahr sein könnte.
Dann sieht man nach, ob es der Fall ist
und im allgemeinen ist es nicht der Fall.

B. Russell

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Aufbau der Arbeit	3
2 Physikalische Grundlagen	5
2.1 Clathrat-Hydrate	5
2.2 Thermodynamik der Clathrat-Hydrate	14
2.3 Gastdynamik	20
3 Untersuchungsmethoden	23
3.1 Raman-Streuung	23
3.2 Brillouin-Streuung	27
3.3 Streuung an isotropen Systemen	32
3.4 Der Brechungsindex von Clathrat-Hydraten	33
4 Der experimentelle Aufbau	37
4.1 Die Raman-Apparatur	37
4.2 Die Brillouin-Apparatur	40
5 Vorstellung der untersuchten Systeme	45
5.1 Charakterisierung der Gastmoleküle	45
5.2 Struktur der Clathrate	47
5.3 Neutronenstreuexperimente an THF-Clathrat	48
5.4 Dielektrische Messungen	49
5.5 Wärmekapazität	50
5.6 NMR	51
5.7 Optische Spektroskopie	54

5.8	Herstellung von Clathrat-Hydraten	56
6	Gast- und Wirtsdynamik	61
6.1	Raman-Messungen an reinen Gastsystemen	61
6.2	Raman-Messungen an flüssigen Mischsystemen	74
6.3	Schwingungsmoden im Clathrat	94
6.4	Schwingungen des Hydratgitters	114
7	Interpretation der Messungen	121
7.1	THF als Gastmolekül	122
7.2	CP als Gastmolekül	135
7.3	DX als Gastmolekül	138
7.4	Die Wirtsmoden	141
8	Schallgeschwindigkeit	145
8.1	Reines THF	145
8.2	Wasser	147
8.3	THF/Wasser-Mischungen	149
8.4	THF - Clathrat	151
8.5	Interpretation der Messungen	158
9	Zusammenfassung	161
9.1	Raman-Experimente	162
9.2	Brillouin-Experimente	164
9.3	Ergebnis	164

Anhang	165
A Durchführung des Fitprozesses	165
A.1	165
 Literaturverzeichnis	 169
 Danksagung	 173

Abbildungsverzeichnis

2.1	Tetraedrische Ausrichtung eines H ₂ O-Moleküls	7
2.2	Kristallstruktur von hexagonalem Eis	8
2.3	Schematische Darstellung eines Bjerrum-Defektes	8
2.4	Geometrie der Käfige in der Struktur I	10
2.5	Prinzipskizze der Struktur I	10
2.6	Geometrie der Käfige in der Struktur II	11
2.7	Prinzipskizze der Struktur II	12
2.8	Prinzipskizze der Struktur H	13
2.9	Geometrie der Käfige in der Struktur H	13
2.10	Schematisches Phasendiagramm eines Gast/Wasser-Gemisches	15
3.1	Raman-Streuprozess	24
4.1	Prinzip der 180°-Streugeometrie	38
4.2	Grundriss des Triple-Pass-Tandem FPI	41
4.3	FPI-Transmissionskurve	43
5.1	Struktur der Gastmoleküle	45
5.2	Konformationen des THF-Moleküls	46
5.3	Wärmekapazität von THF-Clathrat	50
5.4	Ausschnitt der Wärmekapazität von THF-Clathrat.	52
5.5	Visualisierung der Bridgman-Methode.	57
5.6	Oktaedrische THFC-Einkristalle	58
5.7	Tetraedrischer und oktaedrischer THFC-Einkristall	59
5.8	Tetraedrisches THFC-Einkristall	60
5.9	THFC-Einkristall nach einem Temperaturscan	60
6.1	Übersichtsspektrum von reinem THF	62
6.2	Ausschnitt 1 der hochfrequenten Moden bei reinem THF	63
6.3	Ausschnitt 2 der hochfrequenten Moden bei reinem THF	63
6.4	Ausschnitt 1 der niederfrequenten Moden bei reinem THF	64
6.5	Ausschnitt 2 der niederfrequenten Moden bei reinem THF	64

6.6	Übersichtsspektrum von reinem DX	66
6.7	Ausschnitt 1 der hochfrequenten Moden bei reinem DX	67
6.8	Ausschnitt 2 der hochfrequenten Moden bei reinem DX	67
6.9	Ausschnitt 1 der niederfrequenten Moden bei reinem DX	68
6.10	Ausschnitt 2 der niederfrequenten Moden bei reinem DX	68
6.11	Übersichtsspektrum von reinem CP	70
6.12	Ausschnitt 1 der hochfrequenten Moden bei reinem CP	71
6.13	Ausschnitt 2 der hochfrequenten Moden bei reinem CP	71
6.14	Ausschnitt 1 der niederfrequenten Moden bei reinem CP	72
6.15	Ausschnitt 2 der niederfrequenten Moden bei reinem CP	72
6.16	Vergleich von reinem THF mit einer THF/Wasser-Mischung	74
6.17	Niederfrequenter Ausschnitt von THF und einer THF/Wasser-Mischung	76
6.18	Hochfrequenter Ausschnitt von THF und einer THF/Wasser-Mischung	76
6.19	Vergleich von reinem DX und einer DX/Wasser-Mischung	77
6.20	Niederfrequenter Ausschnitt von DX und einer DX/Wasser-Mischung	78
6.21	Hochfrequenter Ausschnitt von DX und einer DX/Wasser-Mischung	78
6.22	Niederfrequentes THF/Wasser-Spektrum für verschiedene THF-Konzentrationen	80
6.23	Konzentrationsabhängigkeit der THF-Mode bei 916 cm^{-1}	82
6.24	Konzentrationsabhängigkeit der niederfrequenten Schulter der THF-Mode bei 916 cm^{-1}	82
6.25	Niederfrequentes THF/Wasser-Spektrum für verschiedene Temperaturen	83
6.26	Temperaturabhängigkeit der THF-Mode bei 916 cm^{-1} einer THF/Wasser-Mischung	84
6.27	Temperaturabhängigkeit der niederfrequenten Schulter der THF-Mode bei 916 cm^{-1} einer THF/Wasser-Mischung	84
6.28	Niederfrequentes DX/Wasser-Spektrum für verschiedene DX-Konzentrationen	85
6.29	Konzentrationsabhängigkeit der intensivitätsstärksten DX-Mode in DX/Wasser-Mischungen	87
6.30	Konzentrationsabhängigkeit der Schulter der intensivitätsstärksten DX-Mode in DX/Wasser-Mischungen	87
6.31	Temperaturabhängigkeit der intensivitätsstärksten DX-Mode in einer DX/Wasser-Mischung	88
6.32	Polarisationsabhängigkeit der Ringatemmode bei reinem THF	90
6.33	Polarisationsabhängigkeit der Ringatemmode einer THF/Wasser-Mischung	90
6.34	Polarisationsabhängigkeit der Spektren von reinem DX um 950 cm^{-1}	91
6.35	Polarisationsabhängigkeit der Spektren einer DX/Wasser-Mischung um 950 cm^{-1}	91
6.36	Polarisationsabhängigkeit der CP-Mode um 885 cm^{-1}	92
6.37	Übersichtsspektrum von THF-Clathrat	95

6.38	Niederfrequente Moden von THF-Clathrat	95
6.39	Temperaturabhängigkeit der Ringatemmode in THF-Hydrat	96
6.40	Polarisationsabhängigkeit der Ringatemmode in THF-Hydrat	96
6.41	Frequenzabhängigkeit der Atemmode in THF-Hydrat in Abhängigkeit von der Temperatur	97
6.42	Halbwertsbreite der Atemmode in THF-Hydrat in Abhängigkeit von der Temperatur	97
6.43	Frequenzabhängigkeit der Atemmode in THF-Hydrat in Abhängigkeit von der Temperatur bei unterschiedlichen THF-Gastkonzentrationen . . .	99
6.44	Halbwertsbreite der Atemmode in THF-Hydrat in Abhängigkeit von der Temperatur bei unterschiedlichen THF-Gastkonzentrationen	99
6.45	Spektrum der hochfrequenten Moden von THF-Hydrat	100
6.46	Ausschnitt 1 der hochfrequenten Moden von THF-Hydrat	100
6.47	Ausschnitt 2 der hochfrequenten Moden von THF-Hydrat	101
6.48	Übersichtsspektrum von CP-Clathrat	102
6.49	Niederfrequente Moden von CP-Hydrat	103
6.50	Ausschnitt der niederfrequenten Moden eines CP-Hydrat Spektrums . . .	103
6.51	Frequenz der Atemmode von CP-Hydrat in Abhängigkeit von der Tem- peratur	104
6.52	Halbwertsbreite der Atemmode von CP-Hydrat in Abhängigkeit von der Temperatur	104
6.53	Ausschnitt 1 der hochfrequenten Moden von CP-Hydrat	106
6.54	Ausschnitt 2 der hochfrequenten Moden von CP-Hydrat	106
6.55	Übersichtsspektrum von DX-Clathrat	107
6.56	Niederfrequente DX-Hydratmoden	108
6.57	Niederfrequenter Ausschnitt von DX-Hydratmoden	108
6.58	Polarisierter und depolarisierter niederfrequenter Ausschnitt des Spek- trums von DX-Hydrat bei 150 K	110
6.59	Polarisierter und depolarisierter niederfrequenter Ausschnitt des Spek- trums von DX-Hydrat bei 20 K	110
6.60	Temperaturabhängigkeit von Frequenzen niederfrequenter Moden	111
6.61	Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite von niederfrequenter Moden	111
6.62	Ausschnitt 1 der hochfrequenten Moden von DX-Hydrat	112
6.63	Ausschnitt 2 der hochfrequenten Moden von DX-Hydrat	112
6.64	Ausschnitt 3 der hochfrequenten Moden von DX-Hydrat	113
6.65	Vergleich des Spektrums von Wasser und Eis	114
6.66	Niederfrequente H ₂ O-Moden	115
6.67	Hochfrequente H ₂ O-Moden	115
6.68	Vergleich der niederfrequenten Moden von Eis und THF-Clathrat	117
6.69	Vergleich der hochfrequenten Moden von Eis und THF-Clathrat	117
6.70	Vergleich Wasser, THF/Wasser-Mischung und THF-Hydrat	118

6.71	Vergleich Wasser, THF/Wasser Mischung, THF-Hydrat und Eis	118
6.72	Vergleich von Eis und DX-Hydrat	120
6.73	Vergleich von Eis und CP-Hydrat	120
7.1	Frequenz der Ringatemmode in THF in Abhängigkeit von der Temperatur	123
7.2	Halbwertsbreite der Ringatemmode in THF in Abhängigkeit von der Temperatur	123
7.3	Vergleich der hochfrequenten Moden von flüssigem THF und einer THF/Wasser-Mischung	126
7.4	Vergleich der Frequenz der Atemmode zwischen THF und THF-Clathrat .	130
7.5	Modenaufspaltung der 1032 cm^{-1} Schwingung in THF-Hydrat	132
7.6	Frequenzen der C-O Mode in THF-Clathrat	132
7.7	Ringatemmode in CP und CP-Hydrat	136
7.8	Peakaufspaltung der zweiten Atemmode in CP-Clathrat	136
7.9	Hochfrequente Moden von Wasser und einer THF/Wasser-Mischung . . .	142
7.10	Frequenzen der O-H Streckschwingungen in Eis und im Clathrat	144
8.1	Brillouin-Spektrum von flüssigem THF	146
8.2	Schallgeschwindigkeit von flüssigem THF	146
8.3	Schallgeschwindigkeit von H_2O	147
8.4	Longitudinale Mode von THF/Wasser-Mischungen verschiedener Konzentrationen	150
8.5	Halbwertsbreite der longitudinalen Mode von THF/Wasser-Mischungen verschiedener Konzentrationen	150
8.6	Longitudinale Mode in polykristallinem THF-Hydrat	152
8.7	Halbwertsbreite der longitudinalen Mode in polykristallinem THF-Hydrat	152
8.8	Longitudinale Brillouin-Mode von THF-Hydrat	154
8.9	Halbwertsbreite der longitudinalen Brillouinlinien von THF-Hydrat . . .	154
8.10	Brillouin-Spektrum von THF-Hydrat	155
8.11	Schallgeschwindigkeit von THF-Hydrat	155
8.12	Elastische Konstanten von THF-Hydrat	157
8.13	Elastische Konstanten von THF-Hydrat II	157
A.1	Fit der hochfrequenten Moden von THF-Clathrat	166
A.2	Fit der hochfrequenten Moden von flüssigem THF	166
A.3	Fit der Ringatemmode in flüssigem THF	167

Tabellenverzeichnis

3.1	Brillouin-Streuquerschnitte bei der 180° -Streuung	30
3.2	Brillouin-Streuquerschnitte bei der 90° -Streuung	32
5.1	Eigenschaften der Gastmoleküle	47
5.2	Gitterkonstante von THF-Hydrat	48
6.1	Vergleich der Frequenzen der Ringatemmode bei verschiedenen Gästen und unterschiedlicher Polarisierung	93
7.1	Niederfrequente Moden von THF und THF/Wasser-Mischungen	124
7.2	Hochfrequente Moden von THF und THF/Wasser-Mischungen	125
7.3	Hochfrequente THF-Clathrat Moden	133
7.4	Vergleich der hochfrequenten Moden zwischen THF- und CP-Clathrat . .	137
7.5	Schwingungsfrequenzen des H_2O -Moleküls	141
7.6	O-H Streckschwingungen von Eis	143

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Der Begriff Clathrate wurde zur Beschreibung von zweikomponentigen Systemen eingeführt, die miteinander weder chemisch reagieren noch durch starke attraktive Kräfte eine strukturelle Verbindung eingehen. Vielmehr formt einer der beiden Substanzen eine käfigartige Überstruktur, in der Moleküle der anderen Komponente eingeschlossen werden können.

Clathrat-Hydrate bezeichnen diejenigen Einschlussverbindungen, bei denen Gastmoleküle in Käfigen eingelagert werden, die von einem eisähnlichen Netzwerk aus Wassermolekülen gebildet werden. Obwohl Mitglieder dieser Stoffklasse bereits 1832 durch Davy[Jef97] und Faraday[Far1823] im Jahre 1823 entdeckt wurden, dauerte es anschließend mehr als ein Jahrhundert, bis ihre Struktur durch von Stackelberg[vSta51] und Pauling[Pau52] bestimmt werden konnte. Heute gehören die Clathrat-Hydrate zu den am meisten untersuchten Einschlussverbindungen überhaupt.

Eine Renaissance erhielt die Clathratforschung durch die Auffindung großer natürlicher Clathrat-Hydratvorkommen in Form von Methan-Hydrat auf dem Meeresgrund und in Permafrostgebieten. Zu ihrer Bildung sind moderate Drücke und eine niedrige Wassertemperatur notwendig, was Bedingungen entspricht, die ab einer Tiefe von ca. 400 m in den Ozeanen vorliegen.

Auch außerhalb der Erde wurden in unserem Sonnensystem Clathrate schon seit mehreren Jahren vermutet. Spektroskopische Untersuchungen konnten vor kurzem CO₂- und Methan-Hydrate auf dem Nachbarplaneten Mars[Dur03] und dem Saturnmond Titan[Lov03] nachweisen.

Das weit größte Interesse der Forschung auf diesem Gebiet ist allerdings nicht rein akademischer Natur. So kommt es des öfteren vor, dass in arktischen Gebieten Clathrat-Hydrate

Überlandgasleitungen verschließen. Daher sucht die Gas- und Ölindustrie verstärkt nach Inhibitoren, die ohne große Kosten sowie ohne Schädigung des Transportsystems und der Umwelt dem zu transportierenden Gas zugesetzt werden können, um damit die störende Clathratbildung zu verhindern. Auch zeigt dieser Industriezweig großes Interesse an den vermuteten riesigen Methan-Hydratvorkommen in Permafrostgebieten und auf dem Ozeangrund, die nach dem Erschöpfen bekannter Erdgasvorkommen ausgebeutet werden können.

Zudem bestehen Ansätze, gefährliche Treibhausgase wie Kohlendioxid in die Hydratform zu überführen und auf dem Meeresgrund zu verklappen[Bew03]. Allerdings birgt ein solches Vorgehen die Gefahr, dass durch veränderte Umgebungsbedingungen dieser Prozess umgekehrt wird und sich die verklappten CO₂-Hydrate auf dem Meeresboden wieder auflösen können.

Somit war es zuerst vor allem wichtig, thermodynamische Größen wie Phasendiagramme, Dissoziationsenthalpien, spezifische Wärme und thermische Leitfähigkeit von Hydraten mit den unterschiedlichsten Gastmolekülen eingehend zu studieren, um so Clathratinhibitoren für Pipelines zu entwickeln und die Risiken der Methan-Hydrat-Gewinnung bzw. die Langzeitspeicherung von Gefahr- oder Giftstoffen abschätzen zu können.

Auffallend ist an diesen gemessenen Größen, dass Clathrat-Hydrate, obwohl sie kristalline Materialien sind, eine anomale thermische Leitfähigkeit aufweisen und ihre temperaturabhängige Wärmekapazität einen Sprung besitzt. Erklärungen versuchen, diese Eigenschaften bei tiefen Temperaturen mit möglicherweise glasartigem Verhalten dieser Systeme in Verbindung zu bringen[Whi85],[Yam87]. Dieser Hypothese folgten eingehende Studien der dynamischen Eigenschaften der Gastmoleküle und der Gast-Wirts-Wechselwirkungen, damit diese Anomalien in den makroskopischen Eigenschaften auch mikroskopisch befriedigend erklärt werden können.

Fasst man unter diesem Aspekt die bisher an diesen Systemen durchgeführten dynamischen Messungen, wie dielektrische Messungen, Infrarot- und Raman-Streuung sowie NMR-Spektroskopie, zusammen, so findet man bei tiefen Temperaturen eine breite Verteilung der Relaxationszeiten der Gastmoleküle, die aus der Unordnung der H₂O-Wirtsstruktur resultiert und auf eine behinderte Reorientierungsbewegung der Gäste hindeutet.

Dieser Übergang zwischen einer nahezu freien Rotation der Gäste und einer z.T. stark gehemmten Gastbewegung findet um eine Temperatur von $T \approx 100\text{K}$ statt, wobei dieser Wert sowohl von der Struktur des Hydrates als auch der des Gastes abhängt. Gestützt wird diese Sichtweise durch neuere Strukturuntersuchungen[Jon03], die unterhalb einer solchen Temperatur erhebliche Gitterverzerrungen der Wirtsstruktur aufzeigen.

Insgesamt wird die Bewegung eines eingeschlossenen Gastes durch die Käfiggeometrie und das elektrische Dipolfeld der Wassermoleküle festgelegt. Ein relevanter Parameter ist dabei der van-der-Waals Radius des Gastes im Verhältnis zu dem des Käfigs. Ist der des Gastes kleiner als der des Käfigs, so kann das Molekül isotrope Reorientierungen und Schwingungen ausführen. Eine translatorische Bewegung ist in die jeweiligen Richtungen nur möglich, bis die van-der-Waals Radien von beiden zusammenstoßen.

Liegt der van-der-Waals Radius des Gastes in der Größenordnung desjenigen des Käfigs, so wird dieser durch den großen Gast in seiner Form gestört und sowohl die Rotations- als auch die Vibrationsbewegung des Gastes kann dadurch eingeschränkt werden.

Zur Untersuchung der Gast-Wirts-Dynamik betrachten wir die Beeinflussung der Molekülschwingungen großer Gastmoleküle durch den umgebenden Hydratkäfig, wobei für die Art der Wechselwirkung des Gastes mit den H_2O -Molekülen elektrostatische und van-der-Waals Kräfte ausschlaggebend sind.

In dieser Arbeit werden Clathrat-Hydrate untersucht, die von ihrer Struktur und Größe mit ähnlichen Gastmolekülen befüllt sind, die sich vor allem in ihrem Dipolmoment unterscheiden. Dies sind aromatische zyklische fünfkomponentige Ringmoleküle wie Tetrahydrofuran (C_4OH_4), Cyclopentan (C_5H_5) und Dioxolan ($\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_3$). Im Weiteren betrachten wir die Ringschwingung als auch die C-H Streck- und Biegeschwingungen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der Gastmoleküle. Außerdem werden Brillouin-Experimente durchgeführt, um Kenntnisse über die akustische Schallgeschwindigkeit sowie die elastischen Konstanten zu gewinnen.

Anhand der Veränderungen der Molekülschwingungen bzw. der Schallausbreitung soll festgestellt werden, inwieweit sich die Wirtsstruktur in Abhängigkeit von der Temperatur verändert und ein „Glasübergang“ des H_2O -Gitters existiert.

1.2 Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 werden die physikalischen Grundlagen zum Verständnis der Stoffklasse der Clathrat-Hydrate gelegt. Beschrieben werden ihre möglichen Strukturen, ihre makroskopischen physikalischen Eigenschaften, und es wird ein Kurzaufsatz der mikroskopischen inter- und intramolekularen Wechselwirkungen gegeben, die für die Dynamik dieser Systeme verantwortlich sind.

In Kapitel 3 und 4 werden die beiden zur Untersuchung verwendeten Streumethoden sowie ihre experimentelle Realisierung skizziert.

Schließlich werden in Kapitel 5 die drei untersuchten Hydratsysteme detaillierter charakterisiert und ihre aus der Literatur bekannten Eigenschaften vorgestellt. Dazu gehören

neben Messungen zur Wärmekapazität die dielektrische-, NMR- und optische Spektroskopie.

Kapitel 6 stellt die durchgeführten Raman-Messungen an diesen Systemen vor, die in Kapitel 7 interpretiert werden. Kapitel 8 widmet sich den Brillouin-Experimenten, die nur an THF-Hydrat durchgeführt wurden. Schließlich gibt Kapitel 9 eine Zusammenfassung der Erkenntnisse dieser Arbeit.

Im Anhang wird schließlich eine Beschreibung und Bewertung des Fitprozesses wiedergegeben, mittels dessen die Frequenzen der Schwingungsmoden bestimmt wurden.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

2.1 Clathrat-Hydrate

Clathrate gehören zu der Stoffklasse der Einschlussverbindungen, bei denen Gastmoleküle in Käfigen eingelagert werden, die von einer netzwerkartigen Struktur chemisch unterschiedlicher Wirtsmoleküle gebildet werden[Slo98],[Tan97]. Diese Gruppe von Stoffen liegt als feste kristalline Verbindung vor, wobei zwischen Gast und Gitter keine chemischen Reaktionen stattfinden dürfen und die Käfige von ihrer Struktur so geformt sein müssen, dass sie geschlossen sind und die eingelagerten Gäste keine Diffusionsbewegungen durch den Festkörper mehr ausführen können.

In dieser Arbeit werden ausschließlich Clathrate untersucht, deren Wirtsstruktur aus Wassermolekülen gebildet wird und die als Clathrat-Hydrate oder einfacher nur als Hydrate bezeichnet werden. Die H_2O -Moleküle bilden eine von Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltene eisartige Struktur, deren Dichte ungefähr der von Eis entspricht. Erwartungsgemäß ist das Hydrat, bedingt durch die großen Lücken innerhalb seiner Struktur, etwas leichter als Eis. So beträgt die Dichte von Methan-Hydrat 0.9 g/cm^3 , die von Eis hingegen 0.92 g/cm^3 .

So sind nahezu alle thermodynamischen und dynamischen Eigenschaften von Clathrat-Hydraten denen von Eis sehr ähnlich, weil die Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und den eingelagerten Gästen recht schwach sind und die physikalischen Eigenschaften hauptsächlich von der Wasserstoffbrückenbindungsstruktur bestimmt werden[Tan97]. Im Vergleich zu der von Eis ist allein ihre thermische Ausdehnung und Wärmeleitfähigkeit unterschiedlich. Letztere ist nahezu 20% geringer als die von Eis, welche durch ein „resonantes Streumodell“[Han87] erklärt werden kann, in dem eine Kopplung zwischen Gast- und Gitterbewegung als effizienter Streumechanismus der wärmetragenden Phononen angenommen wird. Die thermische Ausdehnung hingegen ist ungefähr zweimal so groß wie die von Eis[Tse83].

Clathrat-Hydrate werden zu den nichtstöchiometrischen Verbindungen gezählt. Dies bedeutet, dass die vorhandenen Käfige nicht immer komplett von Gastmolekülen besetzt sein müssen; zudem können Fälle auftreten, in denen sich mehr als ein Molekül in einem Käfig befindet[Kla01].

Clathrate sind nur dann thermodynamisch stabil, wenn die Wechselwirkung zwischen den Gast- und den Wirtsmolekülen über der Summe aus der freien Energie, die für die Bildung der leeren Hydratstruktur aufgewendet werden muss und dem Entropieabfall, bedingt durch das Einsperren der Gastmoleküle in die Käfige, liegt¹. Dies bedeutet vor allem, dass die Clathratstruktur ohne eingelagerte Gastmoleküle nicht stabil ist. Deshalb dürfen Systeme wie z.B. in Fullerene eingelagerte Fremdmoleküle strenggenommen nicht als Clathrate bezeichnet werden. Insgesamt muss ungefähr ein Drittel einer Käfigsorte mit Gastmolekülen besetzt sein, um ein stabiles Hydrat zu erhalten.

Eine Wechselwirkung zwischen Gast und Gitter ist allein durch elektrostatische und van-der-Waals Wechselwirkungen möglich. Zudem besteht eine obere Grenze für die Größe der Gastmoleküle, für die gerade noch eine Hydratstruktur gebildet werden kann. Diese wird in der Gruppe der Hydrate von Butan gebildet[Slo98], bei dem sich attraktive (hervorgerufen durch die wasserstoffbrückenbildenden Wassermoleküle) und repulsive (bedingt durch die Rüttelbewegung des eingesperrten Moleküls) Wechselwirkungen gerade noch ausgleichen.

Die thermische Stabilität wurde lange allein durch die van-der-Waals und Platteeuw Theorie (vdWP)[vdW59] beschrieben, die im weiteren Verlauf vorgestellt wird, deren Voraussetzungen aber heute kontrovers diskutiert werden. In aktuellen theoretischen Arbeiten, die z.B. durch molekulardynamische Simulationen makroskopische Clathrateigenschaften (wie z.B. die thermische Ausdehnung) berechnen wollen, werden erweiterte Formen dieser Theorie verwendet[Tan97], [Tak02].

2.1.1 Der Wirt Wasser

Das Wassermolekül besitzt eine starke Bindungsenergie und eine asymmetrische Bindungsgeometrie. Die Elektronen der Sauerstofforbitale der s - und p -Schale hybridisieren zu vier gleichwertigen Orbitalen, die als sp^3 -Hybridisierung bezeichnet werden. Dadurch können sich neben den bereits an das O-Atom gebundenen zwei Wasserstoffatomen zwei weitere (partiell) positiv geladene Atome oder Ionen anlagern, wodurch die bekannte tetraedrische Koordination von Wasser erreicht wird.

Ein tetraedrisch koordiniertes Wassermolekül wird in Abbildung (2.1) gezeigt. Bedingt durch Wasserstoffbrückenbindungen kann sich ein Wassermolekül an vier weitere anlagern. Diese Anordnung, die man sowohl in Eis als auch in den Hydraten findet, erfolgt

¹Für weitere Ausführungen siehe Kapitel (2.2).

entsprechend den Eisregeln, die von Bernal und Fowler[[Ber33](#)] aufgestellt wurden². Auch in der flüssigen Phase sind Wasserstoffbrückenbindungen präsent. Dabei schließen sich H_2O -Moleküle zu Clustern zusammen, die sehr klein sind und nur eine sehr kurze Lebensdauer besitzen, welche auf einer makroskopischen Zeitskala nicht messbar ist[[Slo98](#)].

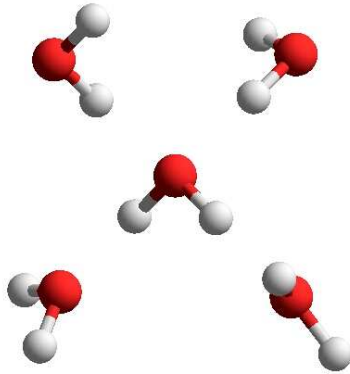


Abb. 2.1: Tetraedrische Ausrichtung eines H_2O -Moleküls. Die großen Kugeln entsprechen den Sauerstoff- und die kleinen weißlich/grauen Kugeln den Wasserstoffatomen. Die durchgezogenen dicken Linien stehen für kovalente Bindungen.

Die Energie, die aufgebracht werden muss, um eine Wasserstoffbrückenbindung aufzubrechen (ca. 5 kcal/mol) ist größer als die einer typischen van-der-Waals Bindung (ca. 0.3 kcal/mol), die in der Regel nur zwei unpolare Moleküle attraktiv aneinander bindet. Im Vergleich zu der kovalenten Bindung (ca. 102 kcal/mol) zwischen Sauerstoff und Wasserstoff im H_2O -Molekül ist sie hingegen äußerst gering[[Slo98](#)].

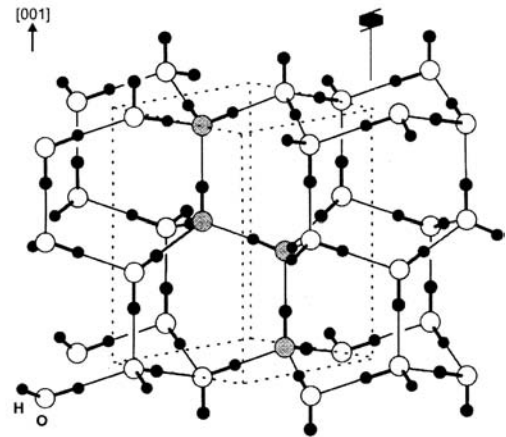
Die feste Phase von Wasser, bekannt unter der Bezeichnung Eis, existiert in unterschiedlichen Morphologien, wobei im Folgenden nur auf die bekannteste, nämlich hexagonales Eis I_h , eingegangen und deren Struktur in Abbildung (2.2) wiedergegeben wird. Das von den Wassertetraedern ausgebildete räumliche Netzwerk besitzt die kristallographische Raumgruppe $P6_3/mmc$.

In dieser Struktur bilden die tetraedrisch angeordneten und über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbundenen Wassermoleküle gewölbte, hexagonale Ringe aus, wobei der typische Abstand zwischen zwei Sauerstoffatomen 2.76 \AA , der Abstand der kovalenten Bindung zwischen Wasser- und Sauerstoff $\approx 1 \text{ \AA}$ beträgt und die Länge der Wasserstoffbrückenbindung einen Wert von $\approx 1.76 \text{ \AA}$ besitzt.

Allerdings ist in diesem van-der-Waals gebundenen Festkörper die Lokalisation der Protonen zufällig, was dazu führt, dass verschiedene Wasserstoffbindungsmuster (vier in der

²Demnach ist jedes Sauerstoffatom von vier Wasserstoffatomen umgeben, wobei zwischen einem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen ein Tetraederwinkel von 109.5° vorliegt. Von den vier Wasserstoffatomen, die an ein Sauerstoffatom angelagert sind, sind zwei durch kurze σ -Bindungen und zwei durch lange Wasserstoffbrücken mit dem Sauerstoff verbunden. Als Nebenbedingung muss in dieser Struktur die Geometrie des Wassermonomers dem der Gasphase entsprechen.

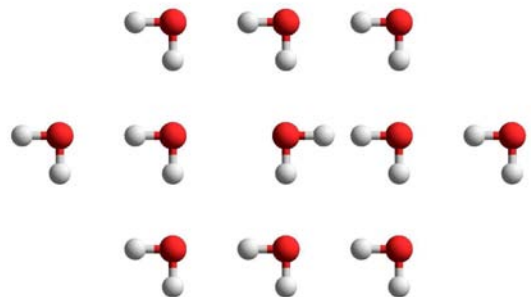
Abb. 2.2: Kristallstruktur von hexagonalem Eis. Die großen Kreise entsprechen den Sauerstoff-, die kleinen ausgefüllten Kreise den Wasserstoffmolekülen. Die primitive Einheitszelle der Sauerstoffstruktur ist gestrichelt dargestellt, wobei ihre vier Basisatome dunkel schattiert gezeichnet sind. Die Abb. wurde aus [Pet99] reproduziert und leicht modifiziert.



I_h -Struktur) für jedes Paar von Molekülen existieren. Jedes Muster wird durch einen dihedralen Winkel, d.h. dem Winkel zwischen (HO)H(OH), charakterisiert.

Weiterhin können Punktdefekte vorliegen, bei denen die *Bernal-Fowler-Regel* verletzt wird. Dabei wird zwischen *Bjerrum-L*- und *Bjerrum-D*-Defekten unterschieden, wobei *L* für eine Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung und *D* für eine Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung steht. Abbildung (2.3) veranschaulicht dieses nochmals.

Abb. 2.3: Schematische Darstellung eines Bjerrum-Defektes anhand eines zweidimensionalen einmolekularen Eisfilms. Das zentrale Wassermolekül ist aus seiner normalen Position ausgelenkt und erzeugt links einen *L* (für Leerstelle) und rechts einen *D* (für doppelt) Defekt.



Bjerrum-Defekte entstehen durch thermische Anregung, z.B. indem ein Wassermolekül eine Drehung entlang einer H-Brücke um 120° ausführt [Kir00]. Diese Defekte können durch den Festkörper diffundieren, wenn jedes Wassermolekül im Kristall Tetraedersprünge ausführt. Weitere Punktdefekte können durch Ersetzen eines Wassermoleküls durch H_3O^+ oder OH^- entstehen und sind ionischer Art. Sie entstehen jeweils als Paar und können sich ebenfalls durch Kombinationen von Protonensprüngen und H_2O -Reorientierungen in Form von wandernden Protonen durch das Eis bewegen. Zudem scheinen auch intakte Wassermoleküle diffundieren zu können, wobei dieser Vorgang möglicherweise über Zwischengitterplätze und nicht Gitterleerstellen abläuft [Pet99].

Wiedergegeben wurde die Liste von möglichen Defekten der Wasserstruktur sowie ihre

Diffusion deshalb, weil sie ebenfalls in der Clathratstruktur vorkommen können. So führt die Einbettung eines großen Gastmoleküls in den Käfig, das selbst nur verzerrt in diesen hineinpasst oder diesen selbst verzerrt, zu einem Anstieg der Bjerrum-Defekte[Dav77].

Da diese Defekte hauptsächlich thermisch angeregt werden, ist vor allem dieser Sachverhalt bei der Betrachtung der Gast-Wirts-Dynamik bei tiefen Temperaturen zu beachten, wenn die Bewegungen der Wasserdipole ausfrieren und in den Käfigen einer Struktur vor allem auch durch fixierte Defekte unterschiedliche elektrostatische Ladungsverteilungen vorhanden sind.

2.1.2 Hydratstrukturen

Auch die Hydrate bestehen aus einem tetraedrisch koordinierten Netzwerk von Wassermolekülen, nur müssen hierbei wohldefinierte Hohlräume (Käfige) geformt werden. Damit kann dieses Netzwerk auch als Modifikation von Eis mit Hohlräumen aufgefasst werden, deren physikalische Eigenschaften ähnlich denen von Eis sind. Zu beachten ist weiterhin, dass dieses Hydratgitter nur durch die Besetzung der Hohlräume mit Gastmolekülen stabilisiert werden kann.

Speziell für Clathrat-Hydrate existieren nach neuester Forschung insgesamt vier Strukturen[Slo98], [Uda01], die mit der Bezeichnung sI, sII, sH und sT belegt werden. Im Folgenden werden diese kurz wiedergegeben. Der Schwerpunkt liegt allerdings auf der Struktur II, da die in dieser Arbeit untersuchten Hydrat-Systeme ausschließlich dieser Struktur angehören.

Struktur I

Ein Struktur I Hydrat besitzt eine einfach kubische Elementarzelle ($a \approx 1.2 \text{ nm}$) aus 46 H_2O -Molekülen. Diese bildet die Raumgruppe O_h^3 bzw. P_{m3m} aus. Seine Struktur setzt sich aus zwei Käfigtypen zusammen:

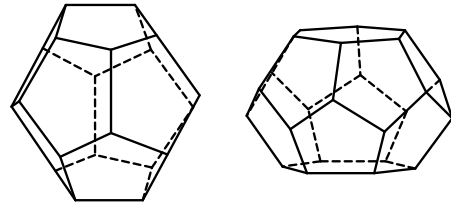
1. (S) 2 Pentagondodekaeder ($r = 0.395 \text{ nm}$) mit 12 Flächen³, gebildet aus zwölf Pentagonen $[5^{12}]$ der Symmetrie I_h ,
2. (L) 6 Tetrakaidekaeder ($r = 0.433 \text{ nm}$) mit 14 Flächen, gebildet aus zwölf Pentagonen und zwei Hexagonen $[5^{12}6^2]$ der Symmetrie D_{6d} .

Das Verhältnis zwischen kleinen (S) und großen (L) Käfigen beträgt 0.33.

Die Gesamtstruktur besitzt die Raumgruppe O_h^3 . Die Zentren der kleinen Käfige belegen Plätze mit kubischer Symmetrie ($m3$), während die großen Käfige auf Gitterplätzen mit

³Bei diesem Radius handelt es um den mittleren Abstand des Käfigmittelpunktes zu den benachbarten Sauerstoffatomen der Gitterstruktur.

Abb. 2.4: Geometrie der Käfige in der Struktur I. Links ein Pentagondodekaeder $[5^{12}]$ und rechts ein Tetrakaidekaeder $[5^{12}6^2]$.



tetragonaler Symmetrie ($\bar{4}2m$) zentriert sind. Gastmoleküle, die in den kleinen Käfigen eingeschlossen sind, werden von 20 Wassermolekülen, Gastmoleküle, die in den großen Käfigen eingeschlossen sind, hingegen von 24 Wassermolekülen⁴ umgeben.

Die großen Käfige sind jeweils an den hexagonalen Stirnflächen und an acht ihrer zwölf pentagonalen Flächen mit anderen großen Käfigen verbunden. Die übrigen vier pentagonalen Flächen werden mit den kleinen Käfigen verbunden, wobei zu bemerken ist, dass zwischen den kleinen Käfigen keine direkten Verbindungen bestehen. Die ideale Zusammensetzung, bei der alle vorhandenen Käfige besetzt werden, besteht aus 8 Gast- zu 46 Wassermolekülen.

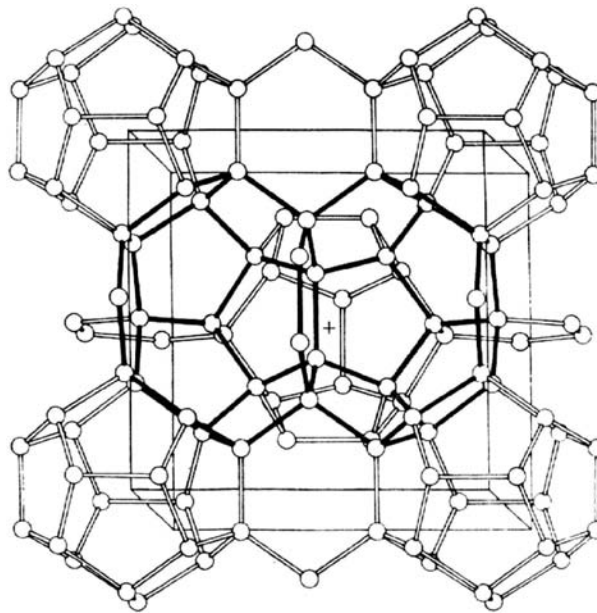


Abb. 2.5: Das Hydratgitter der Struktur I mit eingezeichneter Elementarzelle. Die Abb. wurde aus [Mak65] reproduziert und leicht modifiziert.

Die schematische Darstellung dieser Struktur und der Geometrie der Käfige findet man in den Abbildungen (2.4) und (2.5). Dieser Clathrattyp bildet sich vor allem bei dem Vorhan-

⁴Die Zahl der einen Gast umgebenden Wassermoleküle wird auch als Koordinationszahl bezeichnet.

densein von Gästen aus, die einen van-der-Waals Radius von 4.2 bis 5 Å [Slo98] besitzen⁵. Kleine Moleküle favorisieren die Struktur II, wahrscheinlich wegen der größeren Anzahl von Käfigplätzen. Die bekanntesten und am meisten untersuchten Clathrate des Typs II sind CH₄-, CO₂- und Xe-Hydrat.

Struktur II

Die Struktur II besitzt eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle ($a \approx 1.73$ nm), bestehend aus 136 H₂O-Molekülen. Bei der Raumgruppe handelt es sich um die O_h^7 bzw. $Fd\bar{3}m$. Diese Struktur wird ebenfalls aus zwei Sorten von Käfigen gebildet:

1. (S) 16 Pentagondodekaeder ($r = 0.391$ nm) mit 12 Flächen, gebildet aus zwölf Pentagonen [5^{12}] der Symmetrie I_h , die etwas kleiner als die in Struktur I sind.
2. (L) 8 Hekkaidekaeder ($r = 0.473$ nm) mit 16 Flächen, gebildet aus zwölf Pentagonen und vier Hexagonen [$5^{12}6^4$] der Symmetrie T_d .

Die Koordinationszahl für den kleinen Käfig ist ebenfalls 20, die für den großen Käfig beträgt 28. Das Verhältnis zwischen kleinen (S) und großen (L) Käfigen beträgt 2.

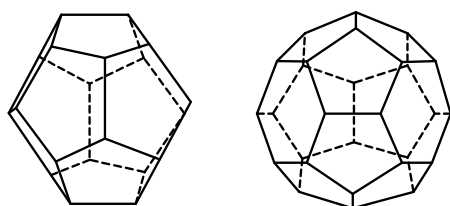


Abb. 2.6: Geometrie der Käfige in der Struktur II. Links ein Pentagondodekaeder [5^{12}] und rechts ein Hekkaidekaeder [$5^{12}6^4$].

Die räumliche Struktur wird von einem dreidimensionalen Netzwerk über Seitenflächen verknüpfter Dodekaeder gebildet, wobei die Leerstellen dieses Gitters die 16-Flächner darstellen. Die schematische Struktur und Geometrie der Käfige wird in den Abbildungen (2.6) und (2.7) wiedergegeben.

In der Raumgruppe O_h^7 liegen die kleinen Käfige auf Plätzen mit tetraedrischer Symmetrie ($4\bar{3}m$), während die großen Käfige Plätze mit kubischer Symmetrie ($\bar{3}m$) besetzen.

Die ideale Zusammensetzung besteht aus 24 Gast-Molekülen zu 136 H₂O-Molekülen, falls sowohl die großen als auch die kleinen Käfige besetzt sind. Bedingt durch das deutlich größere Volumen des großen Käfigs können wesentlich größere Gastmoleküle, wie Tetrahydrofuran, Cyclopentan und Butan, im Vergleich zur Struktur I eingelagert werden. Der maximale van-der-Waals Radius der eingelagerten Moleküle beträgt 6.6 Å [Slo98].

⁵Der van-der-Waals Radius kann durchaus größer als der mittlere Käfigradius sein, wenn das Gastmolekül nicht sphärisch ist und sich bei geeigneter Anordnung in den Käfig hineinquetschen kann, wobei dieser gegebenenfalls leicht deformiert wird.

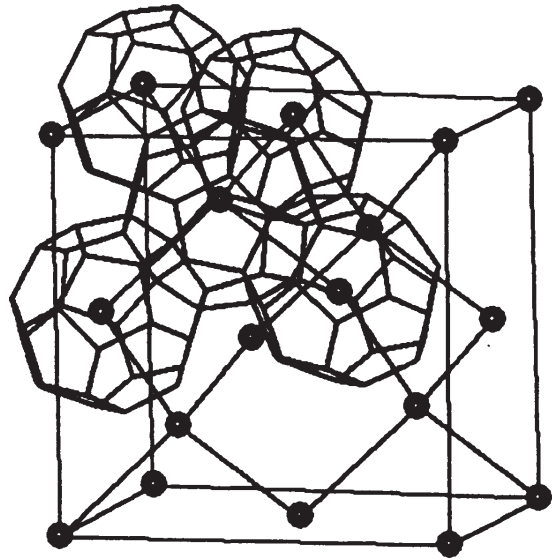


Abb. 2.7: Prinzipskizze der Struktur II mit eingezeichneter Elementarzelle. Die Abb. wurde aus [Mak65] reproduziert und leicht modifiziert.

Struktur H

Diese Clathratform liegt in einer hexagonalen Struktur ($a = 1.21 \text{ nm}$, $c = 1.01 \text{ nm}$) aus 34 H_2O -Molekülen in der Raumgruppe D_{6h}^1 bzw. $P6/mmm$ vor.

Hierbei treten drei Typen von Käfigen auf:

1. (S) 3 Pentagondodekaeder ($r = 0.391 \text{ nm}$) [5^{12}].
2. (S) 2 irreguläre Dodekaeder ($r = 0.406 \text{ nm}$) [$4^3 5^6 6^3$].
3. (L) 1 Ikosaeder ($r = 0.571 \text{ nm}$) [$5^{12} 6^8$].

Das Verhältnis zwischen kleinen (S) und großen (L) Käfigen beträgt 5. Eine schematische Darstellung dieser Struktur und der Geometrie der Käfige wird in den Abbildungen (2.8) und (2.9) dargestellt.

Damit diese Hydratstruktur thermodynamisch stabil ist, müssen alle Käfige besetzt werden. Gelingt dies nicht, z.B. wenn das hydratbildende Molekül zu groß ist, müssen zur Stabilisierung sogenannte Hilfsstoffe wie Methan verwendet werden, die in die kleineren Käfige eingebaut werden können.

Struktur T

Die trigonale Struktur ($a = 3.50 \text{ nm}$, $c = 1.24 \text{ nm}$) dieses Typs besteht aus 348 H_2O -Molekülen, die die Raumgruppe D_2^3 bzw. $P2_12_12$ bilden.

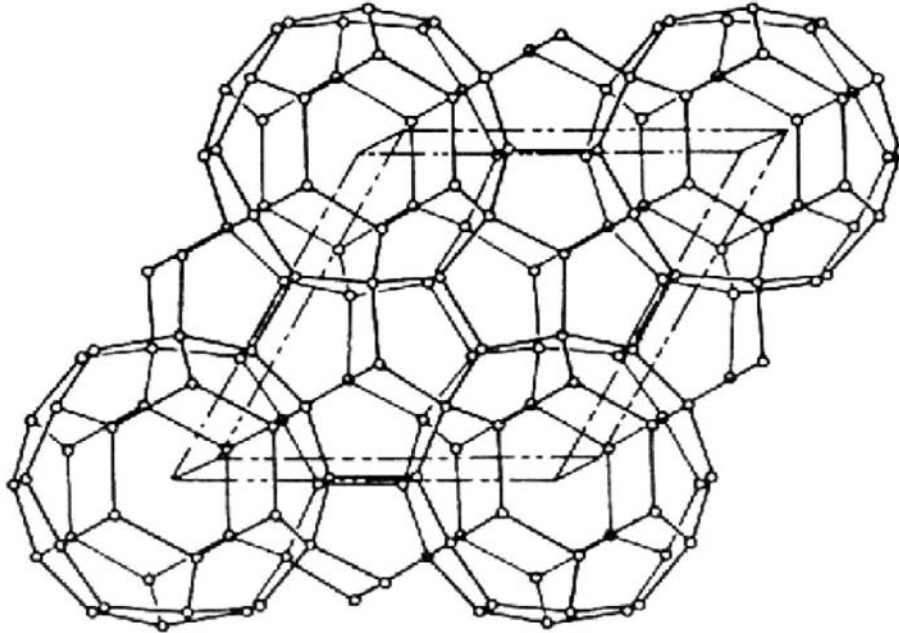


Abb. 2.8: Prinzipskizze der Struktur H mit eingezeichneter Elementarzelle. Die Abb. wurde aus [Slo98] reproduziert und leicht modifiziert.

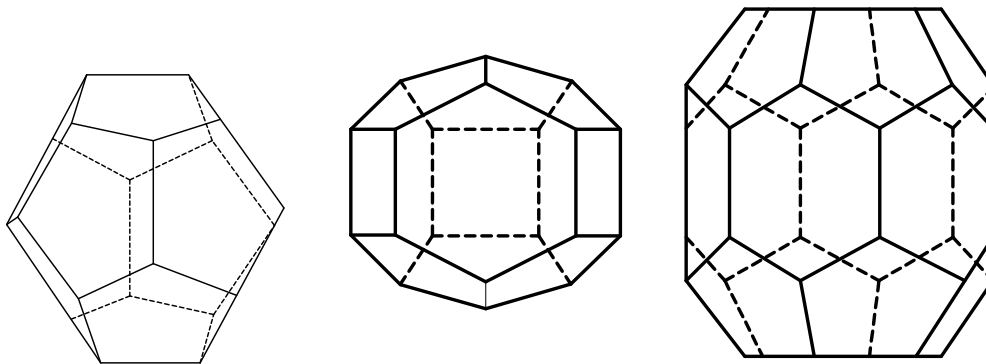


Abb. 2.9: Geometrie der Käfige in der Struktur H. Links ein Pentagondodekaeder $[5^{12}]$, in der Mitte ein irregulärer Dodekaeder $[4^3 5^6 6^3]$ und rechts ein Ikosaeder $[5^{12} 6^8]$.

Hierbei treten insgesamt vier Typen von Käfigen auf, wobei es drei Arten von großen Käfigen gibt:

1. (S) 12 $[4^2 5^8 6^1]$.
2. (L) 12 $[5^{12} 6^3]$.
3. (L) 12 $[5^{12} 6^2]$.
4. (L) 24 $[4^1 5^{10} 6^3]$.

Das Verhältnis zwischen kleinen (S) und großen (L) Käfigen beträgt 0.25.

Diese Struktur ist noch nicht lange bekannt, so dass noch nicht alle ihre Details bestimmt und publiziert sind. Zudem konnte ein natürliches Vorkommen dieser Struktur im Gegensatz zu den anderen drei Strukturen noch nicht nachgewiesen werden[Koh02].

2.2 Thermodynamik der Clathrat-Hydrate

Damit Hydrate gebildet werden können, müssen die einzubauenden Gastmoleküle folgende Eigenschaften erfüllen:

- Das Molekül muss aufgrund seiner Form und Größe in einen der Hohlräume hineinpassen. Ideal wäre dazu eine annähernd kugelförmige Form.
- Das Gastmolekül sollte keine Endgruppen enthalten, die in der Lage sind, Wasserstoffbrücken auszubilden.
- Der Hydratbildner muss homöopolar sein. Eine salzartige Struktur als Bildner ist ausgeschlossen.
- Zudem sollte der Hydratbildner keine zu großen van-der-Waals Kräfte auf die Wasserstruktur ausüben.
- Das Gastmolekül muss im betreffenden Druck- und Temperaturbereich gegenüber Wasser chemisch beständig sein.

Bisher sind mehr als 130 verschiedene Hydratbildner bekannt, deren chemische Natur, Größe und Form mehr oder minder diesen Bedingungen entsprechen. Welche Struktur nun gebildet wird, hängt nicht nur von der Größe des Gastmoleküls, sondern auch von den Umgebungsbedingungen wie Druck, Temperatur und dem eventuellen Vorhandensein von Hilfgasen ab. So bilden kleine Gastmoleküle wie N_2 bzw. O_2 vorzugsweise die Hydratstruktur II aus, da der Energiegewinn des Systems bei der Besetzung des kleineren Käfigs größer als bei der des großen Käfigs ist und die Struktur II aus einer größeren Anzahl von kleineren Käfigen besteht.

2.2.1 Phasendiagramm

Ein aus mehreren Phasen zusammengesetztes Stoffsystem wird durch Druck, Temperatur und seine Zusammensetzung eindeutig charakterisiert. Das Ergebnis lässt sich in einem vereinfachten Phasendiagramm (siehe Abbildung 2.10) darstellen.

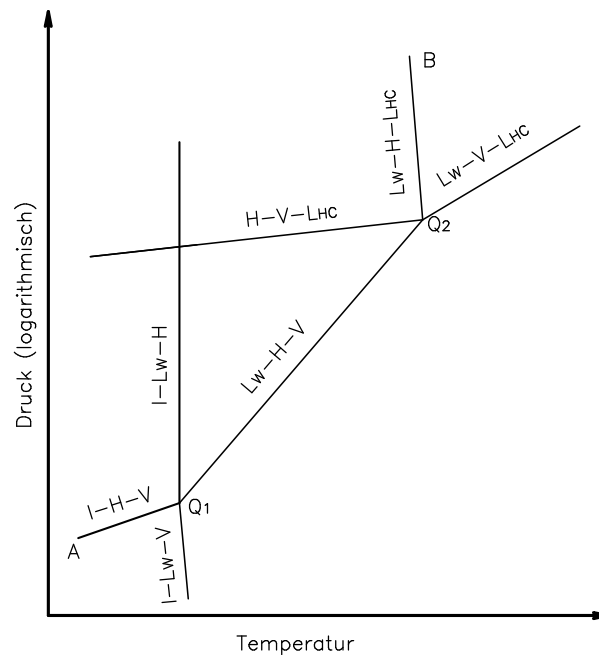


Abb. 2.10: Schematisches Phasendiagramm eines Gast/Wasser-Gemisches. Die verwendeten Abkürzungen stehen für I: Eis, H: Hydrat, L_w : flüssiges Wasser, L_{HC} : flüssiger Hydratbildner, V: gasförmiger Hydratbildner und Q_1 , Q_2 : 1., 2. Quadrupelpunkt

Im Allgemeinen sind für jedes Hydrat zwei Quadrupelpunkte charakteristisch. Der untere Quadrupelpunkt Q_1 steht für das Gleichgewicht zwischen Eis, Wasser, Hydrat und Gas, während der obere Punkt Q_2 für das Gleichgewicht zwischen Wasser, Hydrat, Gas und der flüssigen Phase des Gastmoleküls steht. Der Quadrupelpunkt Q_1 charakterisiert somit die Bildung von Hydrat aus Wasser bzw. Eis und einem Gas, während Q_2 die Maximaltemperatur der Hydratbildung charakterisiert.

Die Linie AQ_1Q_2B entspricht der Phasengleichgewichtskurve, bei der jeweils drei Phasen im Gleichgewicht stehen. Sie gibt den Übergang zu einem Bereich an, in dem stabiles Hydrat vorliegen kann. Dieser Bereich liegt auf der linken Seite dieser Kurve bei niedrigen Temperaturen und/oder hohen Drücken. Ohne besondere Erwähnung wurde dabei vorausgesetzt, dass die hydratbildende Komponente im Überschuss vorliegt. Der Vollständigkeit halber müsste auf einer dritten Achse noch die Konzentration dieser Komponente mit-

berücksichtigt werden, was aus Gründen der Übersichtlichkeit hier vernachlässigt wurde.

2.2.2 Die van-der-Waals und Platteeuw Theorie

Zur Berechnung der thermodynamischen Stabilität von Clathrat-Hydraten wurden von van-der-Waals und Platteeuw auf Basis der statistischen Mechanik ein Modell entwickelt[vdW59], das die Käfige als Absorptionsplätze für die Gastmoleküle behandelt und somit Ähnlichkeiten mit den Langmuirisothermen besitzt, die die Komposition der Hydrate in Abhängigkeit vom Druck der Gastmoleküle beschreiben.

Der Ausgangspunkt dieses Modells stützt sich auf die folgenden, vereinfachenden Annahmen:

- Jeder Käfig wird nur von einem Gast besetzt. Dabei wird die Käfigstruktur durch das Einbringen des Gastes nicht gestört.
- Der Beitrag der Gastmoleküle zur freien Energie ist unabhängig von der Besetzung der anderen Käfige. Damit ist das Verhalten eines Gastes unabhängig von der Art und Anzahl der insgesamt vorhandenen Gastmoleküle.
- Die Wechselwirkung zwischen Gast und Gitter ist schwach und besteht nur aus van-der-Waals Wechselwirkungen. Es existiert keine Kopplung zwischen der Bewegung der Wirts- und der Gastmoleküle. Außer kleinen translatorischen Bewegungen innerhalb des Käfigs kann der Gast nicht aus dem Käfig hinausdiffundieren.
- Es treten keine Gast-Gast-Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Käfigen auf.
- Die klassische Mechanik reicht aus, das System vollständig zu beschreiben.

Unter der Bedingung, dass das Clathrat-Hydrat sich im Gleichgewicht mit der aus den Gastmolekülen bestehenden Gasphase befindet, lässt sich die folgende kanonische Zustandssumme aufstellen, die wahlweise für Struktur I oder II verwendet werden kann[Tan03]:

$$Z_{jk} = \exp(-\beta A_w^0) \cdot \prod_k \binom{N_k}{j_k} \cdot \exp(-\beta j_k f_k). \quad (2.1)$$

Diese Funktion besteht aus drei Teilen. Der erste Teil beschreibt das Gitter, wobei die Variable A_w^0 der freien Energie des hypothetisch leeren Gitters, $\beta = 1/k_B T$ mit k_B als Boltzmann-Konstante und T der Temperatur entspricht. Der zweite Teil verteilt die vorhandenen Gäste statistisch auf die freien Käfige. Insgesamt existieren k unterschiedliche Käfigsorten, j bezeichnet die Gäste, die in den Käfig N des Typs k eingebaut werden. Der dritte Teil steht für die Partitionsfunktion der Gäste, f_k bedeutet darin die Änderung der freien Energie bedingt durch den Einbau des Gastes j_k in einen Käfig des Typs k .

Die kanonische Verteilungsfunktion (2.1) kann in eine großkanonische Zustandssumme überführt werden [Tan03], wenn man berücksichtigt, dass die Gastmoleküle ein chemisches Potenzial von μ_g tragen

$$\Xi = \exp(-\beta A_w^0) \prod_i (1 + \exp[\beta(\mu_g - f_k)])^{N_k}. \quad (2.2)$$

Die mittlere Anzahl der im Clathrat befindlichen Gastmoleküle ist durch

$$\langle N \rangle = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial (\beta \mu_g)} = \sum_k N_k \frac{\exp[\beta(\mu_g - f_k)]}{1 + \exp[\beta(\mu_g - f_k)]} \quad (2.3)$$

gegeben. Auch kann aus der großkanonischen Zustandssumme (2.2) das chemische Potenzial des Wassers berechnet werden

$$\mu_c = \frac{-k_B T \partial \ln \Xi}{\partial N_w} = \mu_c^0 - k_B T \sum_k v_k \ln(1 + \exp[\beta(\mu_g - f_k)]), \quad (2.4)$$

wobei μ_c^0 das chemische Potenzial des (hypothetischen) leeren Clathrates und $v_k = \frac{N_k}{N_w}$ das Besetzungsverhältnis der Gastmoleküle ist.

Dieses Modell führt, wie in der Einleitung schon angedeutet, zu den sogenannten Langmuir-Isothermen, die die Komposition der Hydrate in Abhängigkeit vom Partialdruck der noch nicht eingeschlossenen Gastmoleküle und der Temperatur beschreiben. Von besonderem Interesse ist dabei die Besetzungszahl θ_{k_i} , die angibt, wie viele Käfige des Typs i von einem Gastmolekül der Sorte k bei einem Partialdruck p_k besetzt werden. Diese lautet

$$\theta_{k_i} = \frac{C_{k_i} p_k}{1 + C_{k_i} p_k}, \quad (2.5)$$

wobei die C_{k_i} Konstanten (Langmuir Konstanten) sind und p_k dem Partialdruck des Gastgases k bzw. seiner Fugazität entspricht.

Die Langmuir-Konstante C_{k_i} misst die Aktivität eines Platzes für die Anlagerung eines Gastes zur Bildung eines Käfigs. Des Weiteren führt eine höhere Fugazität zu einer höheren Befüllung der Käfige.

Um Informationen über die Stabilität und das Phasendiagramm zu erhalten, muss das chemische Potenzial der Hydratstruktur μ_c berechnet werden

$$\mu_c = \mu_c^0 + k_B T \sum_i v_i \ln \left(1 - \sum_k \theta_{k_i} \right). \quad (2.6)$$

v_i gibt dabei die Anzahl der Käfige vom Typ i an und μ_c^0 ist das chemische Potenzial des (hypothetisch) leeren Gitters. Man beachte die Analogie dieses Ausdrucks mit dem

Ergebnis für das chemische Potenzial (2.4), das aus der großkanonischen Zustandssumme gewonnen wurde.

Damit sich ein Hydrat bilden kann, muss bei der Bildung aus der flüssigen H_2O -Phase $\mu(c) < \mu(w)$ bzw. aus der Eisphase $\mu(c) < \mu(I_h)$ gelten. Diese beiden Bedingungen ergeben zusammen mit Gleichung (2.6):

$$\Delta\mu_c = \mu_c^0 - \mu(I_h) = -k_B T \sum_i v_i \ln(1 - \Theta_i). \quad (2.7)$$

Hiermit lässt sich sowohl die minimale Besetzung der Käfige als auch der für die Stabilität der Hydrate benötigte minimale Partialdruck berechnen. So senkt eine höhere Befüllung μ_c ab, das Hydrat wird thermodynamisch stabiler. Anschaulicher lässt sich dies auch wie folgt erklären: Da die Hohlräume in Hydraten größer sind als die Lücken im Eis, wird ein Zusammenbrechen der Käfige unter den eigenen Anziehungskräften nur dann verhindert, wenn ein großer Prozentsatz der Käfige (etwa 30%) mit Gastmolekülen besetzt ist. So beträgt die Clathrat- bzw. Eisdichte 45% bzw. 57% der Dichte einer dicht gepackten Kugelpackung aus Wasser.

Obwohl es viele Beispiele für Abweichungen von den oben beschriebenen Annahmen gibt, wird das Modell noch heute in dieser Form angewendet bzw. dient als Basis für neuere Modelle. Vor allem in der Nähe des Eispunktes von Wasser liefert es gute Ergebnisse. Bei steigendem Druck nehmen die Abweichungen allerdings stark zu.

2.2.3 Nukleation und Wachstum

Hydratbildung wird als ein Kristallisationsprozess angesehen und besteht aus einem Nukleationsprozess, dem sich ein Wachstumsprozess anschließt. Die Nukleation selbst ist ein stochastischer Prozess und stark apparateabhängig, so dass nur wenige Modelle zur Bildungskinetik entwickelt wurden. Dabei ist die molare Änderung der Gibbsschen freien Energie die treibende Kraft der Hydrat-Nukleation

$$\Delta G \equiv \Delta H - T \Delta S, \quad (2.8)$$

wobei die Enthalpieänderung ΔH für den energetischen Anteil und die Entropieänderung ΔS für den strukturellen Anteil steht.

Da Gas und Flüssigkeit bzw. die beiden Flüssigkeiten, die zur Hydratbildung erforderlich sind, auf molekularer Ebene ungeordnet vorliegen, wird die Clathratbildung durch eine lange, metastabile Periode behindert, in der sich beide Stoffe reorientieren müssen. So ordnen sich um die in Wasser gelösten Gastmoleküle Wassermoleküle an und bilden sogenannte labile Cluster. Agglomerate dieser Cluster können stabile Keime ergeben, die

ab einer kritischen Größe in einen kontinuierlichen Wachstumsprozess übergehen. Unterhalb dieser kritischen Größe ist offen, ob dieser Cluster als Vorform eines Hydratkristalls entweder weiter wächst und die kritische Größe erreicht oder wieder dissoziiert. Das Erreichen der kritischen Größe ist, wie schon angedeutet, ein statistischer Prozess, der allein durch stärkere Unterkühlung des Systems bzw. durch das Einbringen von Kristallisationskeimen oder durch Agitation des Systems (z.B. heftiges Umrühren bzw. Schütteln) beschleunigt werden kann.

Zur Beschreibung von Flüssigkeitshydraten existieren nach Sloan[Slo98] zwei Modelle, zum einen die *liquid water flickering theory*, in der kurzlebige (Lebensdauer ca. 10^{-10} s) wasserstoffbrückegebundene H_2O -Cluster in der ansonsten ungeordneten Mischung vorliegen. Allerdings konnte ihre Existenz anhand von Streuexperimenten bisher nicht nachgewiesen werden. Zum anderen existiert die Vorstellung eines *hydrogen bonded networks*, das ein makroskopisch zufällig verknüpftes dreidimensionales Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen beschreibt. Das Netzwerk besteht auch aus zum Teil gedehnten und gebrochenen Bindungen, das einer kontinuierlichen topologischen Unordnung ausgesetzt ist und im unterkühlten Bereich strukturelle gelartige Eigenschaften besitzen soll.

Etwa vorhandene wasserstoffgebundene Polyeder ziehen sich an, um Ecken oder Flächen miteinander zu teilen, wobei dies einen thermodynamischen Energiegewinn und damit eine Vorstufe der Nukleation darstellt.

Weiterhin unterscheidet man eine homogene von einer heterogenen Nukleation. Bei der homogenen Nukleation führt eine Sequenz von bimolekularen Stößen zu der Bildung eines kritischen Clusters. Bei der heterogenen Nukleation wird die Kristallisation durch Störstellen (wie Fremdteilchen oder Grenzflächen der Apparatur) hervorgerufen. Daher kann dieser Prozess bei höheren Temperaturen als im homogenen Fall ablaufen. Thermodynamisch erniedrigt die fremde Oberfläche ΔG und somit auch den kritischen Radius des Nukleationskeims.

Folgende zentrale Eigenschaften fassen diesen Prozess zusammen und haben Einfluss auf die Keimbildung:

- Die Keimbildungsrate ist proportional zum Abstand vom Gleichgewichtspunkt (z. B. Unterkühlung oder Überdruck). Die Rate wird ebenfalls durch die Komposition, die Geometrie und die Größe der Gäste bestimmt. Zudem kann auch der Grad einer möglichen Durchmischung (Agitation) einen Einfluss auf die Bildung ausüben.
- Die Vorgeschichte des Wassers scheint ebenfalls Einfluss zu nehmen (Memory Effect). Nach der Dissoziation des Hydrates verbleiben Reste der Clathrat-Struktur in einem Netzwerk aus Wassermolekülketten, die eine erneute Nukleation erleichtern (Vorordnung)[Ohm03]. Im Falle von dissoziiertem THF-Hydrat wird berichtet, dass sich diese Strukturen bis circa 28°C bei Normaldruck halten können[Slo98].

- Hydratbildung aus Eis ist selten und nimmt sehr viel Zeit in Anspruch. Vermutet wird eine hemmende Wirkung, die durch die nötigen Umordnungen aus hexagonalem Eis zu Clathrat entsteht.
- Nukleation tritt hauptsächlich als heterogene Nukleation auf (Einwirkung von Fremdteilchen) und geschieht in der Regel an Grenzflächen wie zum Beispiel Flüssigkeit-Gas, Flüssigkeit-Festkörper oder an Flüssigkeit-Flüssigkeit-Grenzschichten, weil dort die notwendige Änderung der Gibbsschen freien Energie kleiner ist und im Allgemeinen eine ausreichende einzubauende Anzahl von Gastmolekülen vorliegt.
- Kommt es zu ausreichend großen, stabilen Keimen, setzt sofort ein schneller Wachstumsprozess ein. Zu kleine Keime sind thermodynamisch instabil und können sich ebenfalls wieder zersetzen.

Die meisten der hier für die Keimbildung beschriebenen Parameter (z. B. Abstand vom Gleichgewichtspunkt, Agitation, Komposition) nehmen auch Einfluss auf den Wachstumsprozess. Das Wachsen von stabilen Keimen kann im Gegensatz zur Keimbildung besser modelliert werden. Alle gegenwärtigen Modelle basieren auf einer Massentransfertheorie. Die in Wasser gelösten Gastteilchen diffundieren dabei durch eine das feste Hydrat umgebende Diffusionsschicht, bevor sie die Hydrat-Wasser-Grenzschicht erreichen. Dort werden sie durch Adsorptionsprozesse gebunden, um dann von weiteren, sich anlagernden Wassermolekülen eingeschlossen zu werden. Ein übliches Modell [Slo98] hierzu kann beispielsweise als kinetische Ratengleichung mit einem Massentransferterm ausgedrückt werden. Für die Anlagerungsrate des Gases der Sorte i gilt dann:

$$\left(\frac{dn_i}{dt} \right)_p = K \cdot A (f_i - f_i^{eq}). \quad (2.9)$$

Hierbei beschreibt f_i die Fugazität des Gases in der Lösung und f_i^{eq} die Fugazität des Gastes am Phasengleichgewichtspunkt. K ist eine kombinierte Ratenkonstante und A die Oberfläche des Kristalls. Diese Formulierung setzt voraus, dass Druck, Temperatur und die Konzentration der Gastlösung konstant sind. Man erkennt, dass die Differenz der Fugazitäten, die aus der Differenz der Konzentrationen des gelösten Gastes in der Diffusionsschicht am Phasengleichgewichtspunkt resultiert, die treibende Kraft des Wachstums ist.

2.3 Gastdynamik

Die Energie eines Gastmoleküls hängt von seiner Position und Orientierung im Käfig ab. Die Wechselwirkungen zwischen Gast- und Wirtsstruktur lassen sich in eine kurzreichweitige und eine langreichweitige Wechselwirkung aufspalten.

2.3.1 Kurzreichweitige Wechselwirkung

Die kurzreichweitige Wechselwirkung hat ihren Ursprung in der London Dispersion bzw. in Kräften, die durch den Überlapp von Orbitalen resultieren. Sie lässt sich als Summe von paarweisen Lennard-Jones-Wechselwirkungs-Potenzialen zwischen dem Gast k und den verschiedenen individuellen H_2O -Molekülen i wie folgt schreiben

$$V_k = C_k \sum_i \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{ok}}{r_{ik}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ok}}{r_{ik}} \right)^6 \right], \quad (2.10)$$

wobei σ_{ok} dem Abstand der minimalen Paarenergie entspricht, d.h der Summe der van-der-Waals Radien des Wassermoleküls und des Gastteilchens.

Man erhält für die verschiedenen Käfigtypen verschiedene Kurven der potenziellen Energie längs bestimmter Richtungen durch die Käfigmitte. Die Folge davon ist, dass bestimmte Vorzugsorientierungen von den Gastmolekülen eingenommen werden können. Beim Einbau von THF-Molekülen in die Hekkaidekaeder sollen die Sauerstoffatome als Folge davon jeweils in Richtung der hexagonalen Flächen des Käfigs zeigen, so dass insgesamt vier mögliche Orientierungen des Gastmoleküls bestehen[Dav71].

2.3.2 Elektrostatische Felder der Wassermoleküle

Von jedem H_2O -Molekül wirkt ein Dipolmoment auf das Käfiginnere. Da die Protonen der H_2O -Wirtsmoleküle ungeordnet sind und die resultierenden Felder sich je nach dem betrachteten Käfig aus 20-28 Wasserdipolen, die jeweils in sechs möglichen Orientierungen vorliegen können, zusammensetzen, variiert das resultierende Dipolfeld sehr stark in seiner Größe und Richtung und hängt zudem von den Details der Käfigkonfiguration ab[Dav71].

Dennoch führt dieses elektrostatistische Feld der Wasserdipole nur zu vernachlässigbaren Anisotropien der Bewegung von polaren Gastmolekülen bei hohen Temperaturen. Dies hängt größtenteils von der gegenseitigen Aufhebung der Felder in der Käfigmitte ab.

Bei tiefen Temperaturen wird die Gastbewegung durch eingefrorene elektrostatistische Felder behindert. Behinderte Reorientierungen der Gastmoleküle bei tiefen Temperaturen können von isotropen Reorientierungen bei hohen Temperaturen unterschieden werden.

2.3.3 Wechselwirkungen zwischen Gastmolekülen

Die einzig mögliche Wechselwirkung ist hierbei die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Ihr Resultat kann in einer parallelen Ausrichtung der Gäste bestehen. So ordnen sich die

Dipolmomente von Ethylenoxid längs von Linien an, die die Käfigzentren miteinander verbinden.

Allerdings wird diese Wechselwirkung durch die Anwesenheit polarisierter H_2O -Moleküle beeinflusst. Dabei lässt sich bei isotroper Polarisierung der Wassermoleküle dieser Effekt verstärken, während anisotrope Polarisierung ihn verhindern kann. In der Regel findet eine Reduzierung der Wechselwirkungsfelder statt, wobei die Größenordnung der Verminderung bei etwa einem Drittel liegt.

2.3.4 Theoretische Ansätze

Zur theoretischen Beschreibung der Gastdynamik existieren zwei unterschiedliche Ansätze. Zum einen ist dies die Molekular-Dynamik (MD), deren Ziel darin besteht, die Dynamik von Molekülanordnungen durch die Annahme von Potenzialen mit anschließender Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen zu beschreiben. Die Integration der Kräfte zwischen den Molekülen über mehrere tausend Zeitschritte führt zu Teilchen-Trajektorien, aus denen sich gemittelte makroskopische Größen ableiten lassen. Im Weiteren lassen sich daraus auch zeitabhängige Phänomene und Transporteigenschaften wie Viskositäten, thermische Leitfähigkeit und Diffusionsgrößen berechnen.

Zum anderen können Monte-Carlo (MC) Rechnungen durchgeführt werden. Die Moleküle werden zufällig aus ihrer Ausgangskonfiguration entfernt und der Energieunterschied zu der kurz vorher eingenommenen Position wird berechnet. Ist die neue Gesamtenergie kleiner ($U_{\text{neu}} < U_{\text{alt}}$), so wird die Bewegung mit der Wahrscheinlichkeit $\exp(-(\Delta U/k_B T))$ akzeptiert. Zudem werden zu jeder neuen Konfiguration die thermodynamischen Größen berechnet. Dadurch ist diese Technik auf zeitunabhängige Phänomene limitiert.

Kapitel 3

Untersuchungsmethoden

3.1 Raman-Streuung

3.1.1 Einführung und historischer Überblick

Unter dem Raman-Effekt versteht man den Prozess der inelastischen Lichtstreuung an beliebigen Stoffen. Dabei modifiziert das jeweilige Material die einfallende Strahlung so, dass ihre Energie (Frequenz) zu höheren bzw. niedrigeren Werten verschoben wird[Ban72].

Der Raman-Effekt selbst wurde 1928 von C. V. Raman entdeckt, der bei Untersuchungen an Flüssigkeiten mit Sonnenlicht eine Frequenzänderung des Streulichts feststellte. Zu seinen Experimenten wurde er durch die Arbeiten von Smekal inspiriert, der diesen Effekt bereits 1923 theoretisch vorhergesagt hatte. Vor der Erfindung des Lasers wurde die Raman-Streuung vor allem zur Untersuchung von Molekülen bzw. zur Strukturaufklärung von organischen und anorganischen Stoffen in Flüssigkeiten verwendet. Erst durch die hohen, durch den Laser erzielbaren Lichtintensitäten und der gezielten Variation der Frequenz der monochromatischen Erregerlinie konnten weitere Effekte wie elektronische Raman-Streuung gezielt untersucht werden. Neben der Tatsache, dass dieses Streulicht charakteristisch für das zu untersuchende Objekt ist, werden die Substanzen beim Messvorgang weder irreversibel verändert noch zerstört.

Der Beobachter kann im gestreuten Licht insgesamt drei Fälle unterscheiden: Zum einen beobachtet er das elastisch gestreute Licht mit unverschobener Frequenz ν_0 (Rayleigh-Streuung). Zum anderen kann er zwei zur Erregerlinie frequenzverschobene Bereiche beobachten, die in inelastischer Streuung an zeitlich veränderlichen Inhomogenitäten ihren Ursprung haben und entweder als *Raman-Streuung* oder *Brillouin-Streuung* bezeichnet werden. Diese bestehen aus einem Anteil niedrigerer Frequenz, dem Stokes-Bereich

($\delta\nu = \nu_r - \nu_0 < 0$)¹ und einem Anteil höherer Frequenz, dem Anti-Stokes-Bereich ($\delta\nu = \nu_r - \nu_0 > 0$).

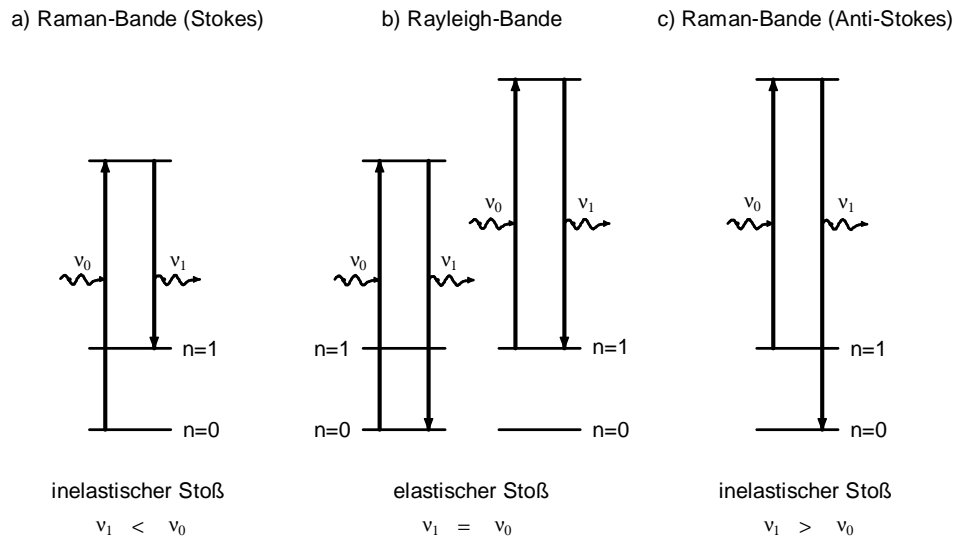


Abb. 3.1: Graphische Veranschaulichung der möglichen Streuprozesse:
(a) Stokes-Streuung, (b) Rayleigh-Streuung, (c) Anti-Stokes-Streuung

In Abbildung (3.1) wird dieser Sachverhalt noch einmal verdeutlicht. Man betrachtet ein System (Festkörper, Flüssigkeit oder Gas) mit quantisierten Zuständen, wobei vereinfachend angenommen das Molekül sich entweder im Grundzustand E_i ($n = 0$) oder in einem angeregten Zustand E_f ($n = 1$) befindet. Das einfallende Laserlicht regt das Molekül an und hebt es kurzzeitig auf ein virtuelles Energieniveau. Das angeregte Molekül fällt auf einen angeregten oder den Grundzustand zurück und emittiert ein Photon der entsprechenden Energie $E = h\nu_1$. Die Abstrahlfrequenz ist nun je nach Art des Streuvorgangs mit der Einstrahlfrequenz gleich oder verschieden.

Da die Besetzungszahl von Schwingungszuständen in einem Molekül durch die Bose-Einstein-Verteilung festgelegt wird, sind energetisch höher liegende Zustände weniger stark besetzt als tiefer gelegene, und die Intensität der Anti-Stokes-Streuung ist geringer als die der Stokes-Streuung, da sich bei letzterer das Molekül in einem angeregten Zustand befinden muss (Detailed Balance). Im Weiteren liegt der Intensitätsunterschied zwischen Raman-Streuung und Rayleigh-Streuung in der Größenordnung eines Faktors von 10^5 .

Raman-Streuung tritt vor allem bei Molekülen durch Übergänge zwischen Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Zuständen auf. In Festkörpern erfolgt die Raman-

¹ $\delta\nu$ entspricht der Frequenzverschiebung, ν_r der Frequenz des gestreuten Lichts und ν_0 der Frequenz der Erregerlinie.

Streuung vor allem an Phononen, die die Schwingungen der Atome gegeneinander beschreiben, bzw. an anderen Quasiteilchen wie Magnonen oder Polaronen.

3.1.2 Die klassische Beschreibung des Raman-Effektes

Die klassische Beschreibung der inelastischen Lichtstreuung geht davon aus, dass das elektromagnetische Feld der auf die zu untersuchende Substanz einfallenden Welle in dem jeweiligen Stoff ein Dipolmoment induziert. Dieses oszilliert mit der Frequenz der eingefallenen Strahlung und dient als Sekundärquelle für elektromagnetische Strahlung, die sich in den gesamten Raumwinkel von 4π (soweit dies geometrisch möglich ist) ausbreiten kann. Die Intensität der gestreuten Strahlung kann direkt aus der klassischen Elektrodynamik abgeleitet werden[Kie95].

Licht wird durch Wellen mit elektrischen und magnetischen Komponenten dargestellt. Da bei der Raman-Streuung Laserlicht verwendet wird, kann die optische Strahlung in Form von ebenen Wellen beschrieben werden. Im Folgenden wird der magnetische Anteil vernachlässigt, da er auf den Raman-Effekt nur einen geringen Einfluss hat.

Die einfallende Strahlung wird so durch eine linear polarisierte Welle beschrieben:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\pi \nu t). \quad (3.1)$$

Hierbei ist \vec{E}_0 die Amplitude und ν die Frequenz der Welle. Das von dieser Welle induzierte Dipolmoment berechnet sich durch

$$\vec{\mu} = \underline{\alpha} \vec{E}, \quad (3.2)$$

wobei $\underline{\alpha}$ der Polarisierbarkeit des Systems entspricht. Sie ist ein Tensor zweiter Stufe, so dass obige Gleichung eine Kurzschreibweise für das lineare Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (3.3)$$

darstellt. Dieser Tensor ist symmetrisch², so dass sich die Komplexität des Gleichungssystems etwas reduziert. Man erhält somit für die Polarisierbarkeit maximal sechs unabhängige Komponenten[Ban72].

Die drei verschiedenen Komponenten des elektrischen Feldvektors stehen für die drei möglichen Polarisationsrichtungen. Da ebene elektromagnetische Wellen nie longitudinal polarisiert sein dürfen, fällt beim Berechnen des induzierten Dipolmoments immer eine

²Dies gilt nur fern von Resonanzeffekten, wenn die angeregten Phononen virtuelle Niveaus besetzen.

Feldkomponente weg. Die Komponenten α_{ij} entsprechen der Polarisierung der Elektronenwolke, wenn eine in i-Richtung polarisierte elektromagnetische Strahlung eintrifft und die von dem System abgestrahlte Dipolstrahlung in j-Richtung polarisiert sein soll.

Ist das einfallende und das gestreute Licht längs der x-Achse polarisiert, so erhält man für das induzierte Dipolmoment folgenden skalaren Zusammenhang:

$$\mu_x = \alpha_{xx} E_x. \quad (3.4)$$

Für diese Streugeometrie wird im Folgenden eine abgekürzte Schreibweise ohne Indizes verwendet. Setzt man nun in Gleichung (3.4) den Ausdruck für die ebene Welle (3.1) ein, so erhält man

$$\mu = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (3.5)$$

Dieses oszillierende Dipolmoment sendet elektromagnetische Strahlung einer Frequenz aus, die gleich mit der einfallenden Strahlung (Rayleigh-Streuung) ist. Raman-Streuung erhält man dann, wenn die Polarisierbarkeit frequenzabhängige Terme enthält. Diese modulieren die eingetroffene Strahlung und sorgen so für die Frequenzverschiebung des Streulichtes. Periodische Veränderungen der Polarisierbarkeit können durch Molekül- oder Gitterschwingungen hervorgerufen werden.

Diese lassen sich am einfachsten durch Normalschwingungen des harmonischen Oszillators beschreiben:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_g t). \quad (3.6)$$

Die Variable q_0 entspricht der Amplitude und ν_g der Frequenz der Gitterschwingung. Da die Polarisierbarkeit von der Bewegung der Atomkerne abhängt, gleichzeitig die Schwingungsamplituden im Vergleich dazu sehr klein sind, kann die Polarisierbarkeit um die Gleichgewichtslage der Oszillationen in eine Taylor-Reihe entwickelt werden.

$$\alpha = \alpha(q) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots, \quad (3.7)$$

wobei nur Terme linearer Ordnung berücksichtigt werden. Setzt man dies in Gleichung (3.5) ein, so erhält man nach trigonometrischen Umformungen:

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_g t) \right) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_g)t) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_g)t). \end{aligned} \quad (3.8)$$

Aus dieser einfachen Herleitung ist deutlich erkennbar, dass das Resultat dieser Berechnung genau zu den zu Beginn dieses Kapitels geforderten drei Streuart führt.

3.2 Brillouin-Streuung

1922 beschrieb Brillouin theoretisch die inelastische Streuung von Licht an thermisch induzierten Dichtefluktuationen. Er erhielt zwei zur Erregerlinie frequenzverschobene Brillouinkomponenten, die symmetrisch um die Anregungsfrequenz liegen[Bri22].

Die Frequenzverschiebung ist gleich der Frequenz der thermischen Fluktuationen, im normalen Sprachgebrauch auch „Schallwellen“ genannt, die für die Brillouin-Streuung unter dem Streuwinkel Θ verantwortlich sind. Kennt man außer der Frequenz des einfallenden Lichtes ν_0 die Lichtgeschwindigkeit c und den Brechungsindex n des Mediums, so lässt sich die Phasengeschwindigkeit v_q der Schallwelle aus der experimentell ermittelten Frequenz $\Delta\nu$ der Brillouinlinien berechnen. Diese Frequenz ist wegen der sinusförmigen Abhängigkeit vom Streuwinkel Θ am größten in Rückstreugeometrie ($\Theta = 180^\circ$) und Null in Vorwärtsstreuung.

$$\Delta\nu = 2\nu_0 \frac{n}{c} \sin \frac{\Theta}{2} v_q. \quad (3.9)$$

Die Linienform im gemessenen Frequenzspektrum des gestreuten Lichts ist durch dessen spektrale Dichte $S(\omega)$ bestimmt, die mit dem Zerfallsprozess der akustischen Welle in dem betrachteten Medium in Zusammenhang gebracht werden kann. Handelt es sich um einen Zerfallsprozess, der proportional zu $e^{-t/s}$ stattfindet, so erhält man lorentzförmige Linien. Die spektrale Dichte entspricht der Fouriertransformierten einer gedämpften harmonischen Schwingung[San82].

$$S(\omega) = I_0 \frac{\Gamma}{(\omega_s - \omega_i \pm \omega)^2 + \Gamma^2}, \quad (3.10)$$

wobei ω_i der Frequenz der einfallenden und ω_s der Frequenz der gestreuten Lichtwelle entspricht.

Misst man daran die Halbwertsbreite bei halber Höhe Γ , so ist diese antiproportional zur Lebensdauer der Phononen $\tau = 1/\Gamma$ und man kann daraus den Dämpfungskoeffizienten α der akustischen Schallwellen berechnen[Brt83]

$$\alpha := \frac{4\pi\Gamma}{v_s} = \frac{1}{2v_s\tau}. \quad (3.11)$$

Wie schon bei der Raman-Streuung gelten für die Intensitäten des Stokes- bzw. Anti-Stokes-Bereich die „Detailed-Balance“.

Die neben der Brillouin-Dublette auftretende zentrale Linie (die „Rayleigh-Linie“) wird von isobaren Dichtefluktuationen hervorgerufen. 1934 zeigten Landau und Placzek[Lan34], dass von der Gesamtintensität des gestreuten Lichtes nur ein kleiner Teil,

nämlich c_p/c_v , die Brillouinkomponenten formen³, während der Rest der Streuintensität $(1 - c_p/c_v)$ in der zentralen Linie gefunden wird.

3.2.1 Elastische Konstanten

Um die Brillouin-Streuung an festen Substanzen beschreiben zu können, bietet es sich an, diese als ein Kontinuum zu betrachten, das nach den Regeln der Elastizitätstheorie beschrieben werden kann. Diese Annahme gilt auch für die hier untersuchten Clathrat-Hydrat-Kristalle, weil die untersuchten Schallwellenlängen im Vergleich zur Gitterkonstante wesentlich größer sind.

Für die drei möglichen akustischen Moden gilt folgende (makroskopische) Bewegungsgleichung, in der für einen bestimmten Wellenvektor \vec{q} Polarisierungen und Frequenzen festgelegt werden:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{iklm} \frac{\partial^2 u_m}{\partial r_k \partial r_l} \quad i, k, l, m = 1 \dots 3, \quad (3.12)$$

wobei ρ der Massendichte, und $\vec{u}(\vec{r}, t)$ dem lokalen Verzerrungsfeld entspricht. Die Koeffizienten c_{iklm} stehen für die elastischen Konstanten, die die in dem Material auftretenden elastischen Spannungen mit den Verzerrungen über das Hooke'sche Federmodell verknüpfen.

Lösen lässt sich Gleichung (3.12) über einen Ansatz ebener Wellen

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0 \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)), \quad (3.13)$$

der mit der Annahme einer linearen Dispersion der Schallwelle $\omega = v_s |\vec{q}|$ zu dem als „Christoffel-Gleichung“ bekannten Eigenwertproblem führt:

$$(c_{iklm} \hat{q}_k \hat{q}_l - \rho v_s^2 \delta_{im}) u_m^0 = 0, \quad (3.14)$$

wobei $\hat{q} = \vec{q}/|\vec{q}|$ dem Einheitsvektor in Ausbreitungsrichtung der Welle entspricht. Für nicht-triviale Lösungen dieser Gleichung muss die Säkular determinante verschwinden

$$\det(c_{iklm} \hat{q}_k \hat{q}_l - \rho v_s^2 \delta_{im}) = 0 \quad (3.15)$$

und die drei Wurzeln dieser Gleichung liefern die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der drei akustischen Moden im langwelligen Grenzfall.

³Bei diesem Quotienten handelt es sich um die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p bzw. bei konstantem Volumen c_v .

Breiten sich die Wellen in Kristallrichtungen mit hoher Symmetrie aus, so ist die Orientierung der Eigenvektoren parallel oder senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Moden, was einer longitudinalen Dichtewelle und zwei transversalen Scherwellen entspricht.

Weiterhin lassen sich unter Ausnutzung von Symmetrien der Bewegungsgleichungen (3.12) die Anzahl der c_{iklm} von $3^4 = 81$ auf 21 unabhängige Konstanten reduzieren. Betrachtet man Kristalle mit hohen Symmetrien, so verringert sich ihre Anzahl weiter. Beispielsweise findet man in kubischen Systemen nur noch drei unabhängige elastische Konstanten C_{11} , C_{12} und C_{44} . Eine eingehende Betrachtung findet man im folgenden Abschnitt.

3.2.2 Elastische Eigenschaften kubischer Systeme

Die in dieser Arbeit untersuchten Clathrat-Hydrate besitzen eine einfach kubische Struktur (Raumgruppe O_h^7 oder $Fd\bar{3}m$).

Im Falle einer kubischen Symmetrie des Kristalls kann die Säkular determinante der „Christoffel-Gleichung“ (3.14) wie folgt geschrieben werden [Eve79].

$$\begin{vmatrix} (C_{11} - C_{44})n_1^2 - \mu & (C_{12} + C_{44})n_1n_2 & (C_{12} + C_{44})n_1n_3 \\ (C_{12} + C_{44})n_1n_2 & (C_{11} - C_{44})n_2^2 - \mu & (C_{12} + C_{44})n_2n_3 \\ (C_{12} + C_{44})n_3n_1 & (C_{12} + C_{44})n_3n_2 & (C_{11} - C_{44})n_3^2 - \mu \end{vmatrix} = 0, \quad (3.16)$$

wobei C_{11} , C_{12} und C_{44} den bekannten elastischen Konstanten, n_1 , n_2 und n_3 dem jeweiligen Richtungskosinus in Richtung von \vec{q} und $\mu = \rho v^2 - C_{44}$ entsprechen.

Brillouin-Tensor in Rückstreuengeometrie

Die Orientierung des zu vermessenden Einkristalls sowie die Richtung des einfallenden und des gestreuten, d.h. des zu detektierenden Lichtstrahls, definieren die Ausbreitungsrichtung des streuungsverursachenden Phonons. Insbesondere ist zu beachten, dass, wenn Licht senkrecht zu den Würfelflächen in die Probe eindringt, der Effekt der Brechung nicht mitberücksichtigt werden muss.

Durch Lösung der Bewegungsgleichung (3.16) für Ausbreitungsrichtungen spezieller hochsymmetrischer Phononen lassen sich die Schallgeschwindigkeiten ausrechnen. Dies hat Cummins [Cum72] durchgeführt, und man erhält für kubische Raumgruppen in 180° -Streuung folgende Brillouin-Tensoren:

$$\begin{aligned}
\rho v^2 &= C_{11} \\
\hat{u} &= [100] \quad (\text{L}) \\
\underline{T} &= \frac{\epsilon_0^2}{2} \begin{pmatrix} p_{11} & 0 & 0 \\ 0 & p_{12} & 0 \\ 0 & 0 & p_{12} \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.17}$$

$$\begin{aligned}
\rho v^2 &= C_{44} & \rho v^2 &= C_{44} \\
\hat{u} &= [010] \quad (\text{T}_1^*) & \hat{u} &= [001] \quad (\text{T}_2^*) \\
\underline{T} &= \frac{\epsilon_0^2}{2} \begin{pmatrix} 0 & p_{44} & 0 \\ p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \underline{T} &= \frac{\epsilon_0^2}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{44} \\ 0 & 0 & 0 \\ p_{44} & 0 & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.18}$$

Der Stern bei den beiden transversalen Moden zeigt die auftretende Geschwindigkeitsentartung an.

Aus diesen Tensoren kann anschließend die Brillouin-Intensität berechnet werden[Cum72]:

$$R = \frac{k_B T}{32 \pi^2 c^4} \frac{n_s \omega_s^4}{n_i \rho v_s^2} [\vec{e}_s \cdot \underline{T} \cdot \vec{e}_i]^2. \tag{3.19}$$

Die Größen n_i bzw. n_s stehen für den Brechungsindex des eingestrahnten und gestreuten elektrischen Feldes, c für die Lichtgeschwindigkeit, v_s für die Schallgeschwindigkeit der Phononen, ω_s für die Frequenz⁴ des gestreuten Lichts und \vec{e}_i bzw. \vec{e}_s entsprechen der Polarisation der einfallenden (Index i) bzw. der gestreuten (Index s) Strahlung. Der Ausdruck $k_B T$ folgt aus dem Bosefaktor, entwickelt für kleine Energien und stellt die thermische Besetzungszahl der phononischen Zustände dar.

Die 3x3 Matrix \underline{T} hängt sowohl von der Ausbreitungsrichtung als auch der Polarisation der akustischen Moden ab. In den Komponenten dieses Brillouin-Tensors treten im wesentlichen Linearkombinationen der elasto-optischen oder Pockels-Koeffizienten p_{mn} auf, welche die elastischen Verzerrungen mit den Änderungen des Brechungsindex des betrachteten Materials verknüpfen.

Somit ist die Streugeometrie dafür verantwortlich, ob das Tensorprodukt in Formel (3.19) von Null verschieden ist. Daher können durch geschickte Wahl der Streugeometrie die akustischen Moden auf recht einfache Weise getrennt und dadurch identifiziert werden. Die Ergebnisse dieser Überlegung werden in Tabelle (3.1) dargestellt[Bru90].

⁴Die ω^4 Abhängigkeit ist durch die Rayleigh-Streuformel bekannt.

Kürzel	$\vec{k}_i(\vec{e}_i\vec{e}_a)\vec{k}_s$	R (L)	R (T ₁)	R (T ₂)
V_v	x (zz) -x	$\approx p_{12}^2$	0	0
V_h	x (zy) -x	0	0	0
H_v	x (yz) -x	0	0	0
H_h	x (yy) -x	$\approx p_{44}^2$	0	0

Tab. 3.1: Brillouin-Streuquerschnitte $R(m)$ für die drei akustischen Moden $m = L, T_1, T_2$ bei der 180°-Streuung.

Diese Rechnung liefert zudem das Ergebnis, dass bei Rückstreuung entlang der Hauptachsen des Kristalls der Brillouin-Streuquerschnitt für die geschwindigkeitsentarteten transversalen Moden gleich Null ist. Somit können im 180° Spektrum nur longitudinale Moden auftreten und man kann dadurch nur eine elastische Konstante, nämlich C_{11} bestimmen.

Brillouin-Tensor in 90° Streugeometrie

Für die 90°-Streuung erhält man nach Cummins nun folgende Tensoren, dabei wird vorausgesetzt, dass sich das untersuchte Phonon längs der Flächendiagonalen $[110]$ im Kubus fortbewegt:

$$\begin{aligned}
 \rho v^2 &= (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2 \\
 \hat{u} &= [110]/\sqrt{2} \quad (L) \\
 \underline{T} &= \frac{\epsilon_0^2}{2} \begin{pmatrix} p_{11} + p_{12} & 2p_{44} & 0 \\ 0 & p_{11} + p_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 2p_{12} \end{pmatrix} \quad (3.20)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \rho v^2 &= (C_{11} - C_{12})/2 & \rho v^2 &= C_{44} \\
 \hat{u} &= [1\bar{1}0]/\sqrt{2} \quad (T_1) & \hat{u} &= [001] \quad (T_2) \\
 \underline{T} &= \frac{\epsilon_0^2}{2} \begin{pmatrix} p_{11} - p_{12} & 2p_{44} & 0 \\ 0 & p_{12} - p_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \underline{T} &= \frac{\epsilon_0^2}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{44} \\ 0 & 0 & p_{44} \\ p_{44} & p_{44} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.21)
 \end{aligned}$$

Daraus lassen sich wieder die Streuquerschnitte der drei akustischen Moden bestimmen, die in Tabelle (3.2) wiedergegeben werden[Bru90].

Somit treten bei kubischen Systemen in 90°-Geometrie nur zwei Brillouin-Dubletten auf. Aus der transversalen Mode lässt sich die elastische Konstante C_{44} direkt bestimmen, die

Kürzel	$\vec{k}_i (\vec{e}_i \vec{e}_a) \vec{k}_s$	R (L)	R (T ₁)	R (T ₂)
V_v	y (zz) x	$\approx p_{12}^2$	0	0
V_h	y (zy) x	0	0	$\approx p_{44}^2/2$
H_v	y (xz) x	0	0	$\approx p_{44}^2/2$
H_h	y (xy) x	$\approx p_{44}^2$	0	0

Tab. 3.2: Brillouin-Streuquerschnitte $R(m)$ für die drei akustischen Moden $m = L, T_1, T_2$ bei der 90°-Streuung.

longitudinale Mode besteht hingegen aus der Linearkombination $C = C_{11} + C_{12} + 2C_{44}$. Da der Wert von C_{11} direkt aus der Rückwärtsstreuung gewonnen werden kann, können gemeinsam aus beiden Kombinationen alle drei elastischen Konstanten dieses kubischen Systems bestimmt werden.

3.3 Streuung an isotropen Systemen

In einem isotropen System (z.B. Flüssigkeit oder Glas) berechnet sich die Frequenzverschiebung ν_B der Brillouinlinien nach

$$\nu_B = \pm 2\nu_0 n \frac{v}{c} \sin \frac{\Theta}{2} = \pm 2v \frac{n}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2},$$

wobei ν_0 bzw. λ die Frequenz/Wellenlänge der einfallenden monochromatischen Strahlung, n der Brechungsindex des untersuchten Mediums, v die Phasengeschwindigkeit der für die Streuung verantwortlichen elastischen Welle, c die Lichtgeschwindigkeit und Θ der Streuwinkel (der Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl) ist.

Wegen Gleichung (3.22) ist der Impulsübertrag in Rückwärtsstreuung maximal, d.h. die Frequenzverschiebung der gestreuten Linie ist am größten.

Weiterhin ist die Linienverbreiterung aufgrund der durch die Apertur der streulichtsammelnden optischen Elemente in der 180° Streugeometrie minimal. Das Streulicht innerhalb des Raumwinkels $d\Omega$ um die Streurichtung, das detektiert wird, wird durch den Streuwinkel Θ festgelegt. Dabei lässt es sich nicht vermeiden, dass Licht eines gewissen Streuwinkelbereichs $d\Theta$ um die betrachtete Richtung eingefangen wird. Weil weiterhin der Impulsübertrag streuwinkelabhängig ist, wird eine Verteilung von Wellenzahlen $d\vec{q}$ um den Wert $\vec{q}(\Theta)$ und damit eine Verteilung $d\omega$ um die Frequenz $\omega(\vec{q})$ detektiert.

Unter der Annahme linearer Dispersion lässt sich die maximale Frequenzänderung unter

Beziehung auf Gleichung (3.22) abschätzen:

$$d\omega = v_s dq = v_s \left| \frac{\partial q}{\partial \Theta} \right| d\Theta = k_i |\cos(\Theta/2)| d\Theta. \quad (3.22)$$

Viele dieser Frequenzverschiebungen führen zu einer Linienverbreiterung des Spektrums, wobei diese für einen Streuwinkel von $\Theta = 180^\circ$ sehr klein wird.

3.4 Der Brechungsindex von Clathrat-Hydraten

Um aus den gemessenen Brillouinlinien an THF-Clathrat Schallgeschwindigkeiten berechnen zu können, muss der Brechungsindex des untersuchten Materials bekannt sein. Dabei kann der Brechungsindex von Clathrat-Hydraten mit dem Lorentz-Lorenz Modell [Mel02] beschrieben und berechnet werden.

3.4.1 Das Lorentz-Lorenz Modell

Das Lorentz-Lorenz Modell stellt eine Beziehung zwischen dem Brechungsindex n einer Substanz und der Polarisierbarkeit α ihrer Moleküle auf

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha, \quad (3.23)$$

wobei ρ der Dichte der Substanz, N_A der Avogadrozahl und M der Molmasse entspricht [Mel02].

Die rechte Seite der obigen Gleichung (3.23) besteht damit aus der Molekülpolarisierung α , die mit dem Faktor $\frac{4\pi}{3}$ und der Anzahl von Molekülen pro Mol N_A multipliziert wird. Diese ist nur abhängig vom Molvolumen $\frac{M}{\rho}$ und dem Brechungsindex n . Die Voraussetzung, die zur Herleitung dieser Formel führt, ist die vollständige Isotropie der Molekülrichtungen und die Annahme, dass eine bestimmte Polarisationsrichtung des Lichts an dieser Verteilung nichts ändert, d.h. dass die Dipole der Moleküle den schnellen Lichtfluktuationen nicht folgen können.

Nimmt man weiterhin an, dass die Polarisierbarkeit des Hydrates sich additiv aus den Polarisierbarkeiten von Wasser und den betreffenden Gastmolekülen zusammensetzt, so erhält man

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (\phi_w \alpha_w + \phi_g \alpha_g), \quad (3.24)$$

wobei α für die jeweilige Polarisation, ϕ für Anzahl der Moleküle pro Einheitsvolumen ($\phi = N_A \frac{\rho}{M}$) steht und die Indizes w und g Wasser bzw. das betreffende Gastmolekül bezeichnen. Die Annahme der Additivität der Polarisierbarkeiten folgt daraus, dass Gast-

und Wassermoleküle allein durch van-der-Waals Kräfte miteinander wechselwirken und diese die Elektroneneigenschaften beider Molekülsorten nicht verändern.

Entsprechend den Annahmen der van-der-Waals und Platteuw Theorie, die Gashydrate als feste Lösungen des Hydrat bildenden Gases in einem Kristallgitter aus Wassermolekülen beschreibt, kann obiges Modell (3.24) dergestalt erweitert werden, dass bei der Berechnung des Brechungsindex nicht nur die reinen Wasser/Gast Massenverhältnisse, sondern auch unterschiedliche Käfigbesetzungen berücksichtigt werden. Somit erhält man nach Mel'nikov[Mel02]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N_w}{3a^3} \left(x_w \frac{\alpha_w}{M_w} + x_g \frac{\alpha_g}{M_g} \right) \left(M_w + M_g \sum_j v_j \Theta_j \right), \quad (3.25)$$

wobei die Variablen x_w bzw x_g das Molverhältnis von Wasser bzw. des Gast im Hydrat ($x_w = \frac{N_w}{N_w + N_g}$), a die Größe der Einheitszelle des Kristallgitters, N_w die Anzahl der Wassermoleküle in der Einheitszelle, v_j die Anzahl der Käfige vom Typ j pro Wassermolekül und Θ_j den Füllungsgrad des betreffenden Käfigs mit dem Gastmolekül bezeichnen. Die $\alpha_{w/g}$ stehen wieder für die Polarisierbarkeit von Wasser und Gastmolekülen.

3.4.2 Berechnung des Brechungsindex von THF-Clathrat

Nimmt man an, dass alle acht großen Käfige mit THF-Molekülen gefüllt und damit die kleinen Käfige unbesetzt sind, so geht man von einem molaren THF:H₂O-Verhältnis von 1:17 aus. Weiterhin besteht die Einheitszelle aus 136 Wassermolekülen, so dass man aus Gleichung (3.25) folgenden Ausdruck für den Brechungsindex von THF-Hydrat erhält:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4 \cdot 136 \pi}{3a^3} \left(\frac{17}{18} \frac{\alpha_w}{M_w} + \frac{1}{18} \frac{\alpha_g}{M_g} \right) \left(M_w + \frac{8}{136} M_g \right). \quad (3.26)$$

Für den Gitterparameter von THF-Clathrat kann der aus Neutronenstreuexperimenten an deuteriertem THF Clathrat (THFD) von C.Y. Jones[Jon03] gemessenen Werten (siehe Tabelle (5.2)) verwendet werden, der sich nach Jones am besten mittels einer exponentiellen Funktion anfiten lässt

$$a = 17.06632 \text{ \AA} + 0.03035 \text{ \AA} \cdot \exp \left(\frac{T}{141.66089 \text{ K}} \right). \quad (3.27)$$

Nimmt man weiterhin an, dass die Polarisierbarkeit der Wassermoleküle im Hydrat die gleiche ist wie die von Eis, so erhält man $\alpha_w = 1.4986 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ [Mel02]. Für die Polarisierbarkeit von THF gilt $\alpha_g = 7.9249 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ [Mel02].

Eigene Berechnungen liefern nach dem Lorentz-Lorenz Modell (Gleichung (3.25)) für $T = 265\text{ K}$ einen Wert von $n = 1.338$. Der Brechungsindex ist zudem nach obigem Lorentz-Lorenz Modell nur schwach temperaturabhängig; er steigt von $n = 1.335$ bei $T = 300\text{ K}$ auf $n = 1.349$ bei $T = 5\text{ K}$.

Weiterhin nimmt der Brechungsindex mit abnehmendem Besetzungsverhältnis linear ab. Man erhält bei einer Temperatur von $T = 270\text{ K}$ einen Brechungsindex von $n = 1.338$ bei $\Theta_{THF} = 1$, $n = 1.3$ bei $\Theta_{THF} = 0.5$ und $n = 1.228$ bei $\Theta_{THF} = 0.3$.

3.4.3 Literaturwerte des Brechungsindex von THF-Clathrat

Davidson et al.[Dav86] haben den Brechungsindex von THF-Hydrat von -20°C bis knapp unter den Schmelzpunkt des Clathrates, sowie in den aufgetauten THF-Wasser-Mischungen gemessen. Das molare Mischungsverhältnis von THF zu Wasser betrug in ihren Messungen 1:17. Sie erhalten für THF-Clathrat einen Wert von $n = 1.349$ bei $T = -10^\circ\text{C}$ und für die Schmelze sinkt der Brechungsindex von 1.355 linear auf 1.351 im Temperaturbereich von 0 bis $T = 25^\circ\text{C}$.

Nach Mel'nikov[Mel02] nimmt bei THF-Hydrat der Brechungsindex n mit steigender Temperatur (im Intervall von 267 bis 277 K) entsprechend den Vorhersagen des Lorentz-Lorenz Modells zu. Für diesen Anstieg gibt er folgende Formel an:

$$n(T) = 1.3563 - 7.3395 \cdot 10^{-5} T. \quad (3.28)$$

Die Werte dieser Formel, die durch Fit ihrer Messwerte gewonnen wurden, stimmen recht gut mit den Rechnungen aus dem Lorentz-Lorenz Modell überein (siehe dazu Kapitel 3.4.2).

Kapitel 4

Der experimentelle Aufbau

4.1 Die Raman-Apparatur

Eine Raman-Apparatur besteht in der Regel aus den nachstehend aufgeführten fünf Komponenten:

1. Ein Laser als Strahlungsquelle.
2. Eine Halterung zur Fixierung und Kühlung der Probe.
3. Der optische Aufbau zur Probenausleuchtung sowie zur Sammlung und Fokussierung des Streulichts.
4. Ein Monochromator als dispersives Element zur Frequenzzерlegung des Streulichts.
5. Ein Detektor mit Verstärker (Photomultiplier oder CCD-Kamera) sowie die Datenerfassung mittels eines Computers.

In der für diese Arbeit verwendeten Raman-Apparatur wird ein Argon-Ionen Laser der Marke Coherent Innova 90-3 verwendet[Ino84]. Dabei handelt es sich um einen Dauerstrichlaser, dessen Betrieb bei verschiedenen Wellenlängen möglich ist. Im multimodalen Betrieb beträgt die maximale Laserleistung 2 W.

Hinter dem Laser befindet sich ein Vormonochromator, der zur Unterdrückung von Plasmalinien eingesetzt wird. Anschließend wird das Laserlicht mittels mehrerer Spiegel in Richtung auf die zu untersuchende Probe gelenkt. Dabei befinden sich im Strahlengang bei Bedarf weitere Komponenten. Dazu zählen ein $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen, durch das die Polarisations Ebene des Strahles in beliebige Orientierungen gedreht werden kann, ein Polarisator, mit dem sichergestellt wird, dass nur Licht einer Polarisationsrichtung auf die Probe fällt, sowie eine Photodiode, auf die mittels eines Koppelspiegels ein Bruchteil des Laserlichts umgelenkt wird und deren Signal proportional zur aktuellen Laserleistung ist. Letztere

festinstallierte Komponente dient dazu, Schwankungen der Laserintensität während einer länger andauernden Messung zu erkennen und gegebenenfalls zu korrigieren.

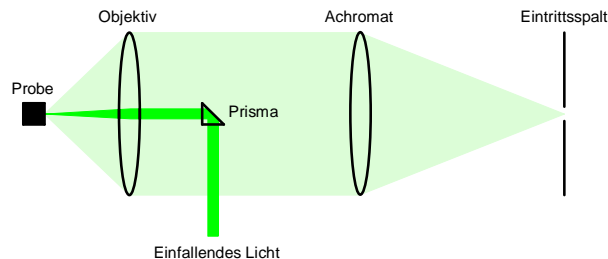


Abb. 4.1: Prinzip der 180°-Streugeometrie

Die im Weiteren beschriebenen Messungen wurden alle in 180°-Streuanordnung aufgenommen. Der dazu notwendige optische Aufbau ist in der Abbildung (4.1) skizziert. Das einfallende, bereits in gewünschter Orientierung polarisierte Licht wird durch ein Prisma in Richtung Probe umgelenkt. Über ein Fotoobjektiv wird das Licht auf die Probe fokussiert. Das Streulicht wird anschließend von einem Achromat auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet.

Bei der Messung in polarisierter/depolarisierter Streugeometrie wird vor dem Monochromatorspalt ein Analysator aufgestellt, der nur Licht derjenigen Polarisierung durchlässt, das parallel bzw. senkrecht zur Durchlassrichtung des Polarisators ist, der vor dem Prisma eingebaut wird und somit als Analysator fungiert. Zu beachten ist, dass die Stellung des Analysators fixiert sein muss, damit die Polarisierung des Streulichts immer senkrecht zum Eingangsspalt des Monochromators steht, weil dessen Durchlässigkeit für diese am größten ist.

Schließlich erreicht das Licht den Monochromator, dessen Aufgabe es ist, das Streulicht spektral zu zerlegen. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät handelt es sich um einen Doppel-Gittermonochromator I.S.A. John-Yvon (RAMANOR U-1000)[RaU1000]. Er besteht aus zwei baugleichen Monochromatoren, die additiv gekoppelt sind (korrigierte Czerny-Turner-Montierung), wodurch eine hohe Streulichtunterdrückung gewährleistet wird. Die dispersiven Elemente sind holographische Gitter mit 1800 Strichen pro Millimeter und einer mittleren Dispersion von $9.2 \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{mm}}$. Dadurch wird eine maximale spektrale Auflösung von 0.15 cm^{-1} erreicht. Die Reproduzierbarkeit des verwendeten Monochromators unterliegt einem Fehler von weniger als 0.1 cm^{-1} [Sch94].

Nachdem der Monochromator aus dem Streulicht das gewünschte Frequenzband herausgefiltert hat, wird dieser Frequenzbereich von einer CCD-Kamera (Marconi CCD30-11)

der Firma ANDOR Technology aufgenommen und abgespeichert und kann anschließend von einem Computer weiterverarbeitet werden. Zusätzlich können mit diesem Computer die beteiligten Komponenten gesteuert werden, so dass ein Spektrum automatisch aufgenommen werden kann. Die Nachbearbeitung umfasst nur noch die Zusammenführung der Einzelspektren zu einem Gesamtspektrum.

Um Messungen bei tiefen Temperaturen durchführen zu können, wird ein Helium-Verdampfer-Kryostat der Marke Leybold Heraeus[Ley91] verwendet, der mittels eines konstanten Heliumdurchflusses gekühlt wird. Die Einhaltung einer vorgegebenen Temperatur wird durch geregeltes Gegenheizen erreicht.

4.2 Die Brillouin-Apparatur

Der Aufbau der Apparatur zur Brillouin-Streuung ist analog zur Raman-Apparatur, nur dass der Monochromator durch ein Interferometer als Spektralapparat ersetzt wird, da zur Messung der akustischen Phononen die Auflösung um mehrerer Größenordnungen erhöht werden muss.

Als Lichtquelle dient - wie bei der schon beschriebenen Raman-Apparatur - der Argon-Ionen-Laser der Firma Coherent, der mit einer grünen Wellenlänge (514.2 nm) betrieben wird, da die optischen Elemente des Spektrometers auf diese Wellenlänge optimiert sind. Die von der 1 m langen Laser-Cavity transmittierten Frequenzen haben einen Abstand von 150 MHz und treten bedingt durch die hohe Auflösung des Interferometers in den aufgenommenen Spektren als getrennte Linien auf. Aus diesem Grund wird in den Laser ein Etalon eingesetzt, durch das man eine dieser Frequenzen selektieren kann.

Das Laserlicht gelangt über den Strahlteiler, der einen Bruchteil davon zur Verwendung in der Raman-Apparatur auskoppelt, auf den optischen Tisch, wo es mittels verschiedener Linsen und Prismen auf die Probe gelenkt wird. Insgesamt können Messungen in 90°- und 180°-Streugeometrie durchgeführt werden. Die Hydratprobe befindet sich in einem He-Verdampferkryostaten der Firma Leybold Heraeus[Ley91].

Nach dem Streuprozess gelangt das Licht über zwei Sammellinsen und zwei Spiegel in das Triple-Pass-Tandem Fabry-Perot-Interferometer, dessen Aufbau in Abbildung (4.2) skizziert ist.

In diesem von J.R. Sandercock konzipierten und konstruierten Spektrometer wird ein Tandem-Fabry-Perot-Interferometer (TPI) insgesamt dreimal durchlaufen, damit die für die Brillouin-Spektroskopie erforderlichen Leistungsmerkmale erreicht werden. Die Intensität des aus dem Spektrometer austretenden Lichtes wird von einer E&G Photodiode gemessen und in Abhängigkeit von der Interferometerstellung mittels einer MCS-Karte der Firma Keithley aufgenommen und von dem angeschlossenen Computer als Spektrum dargestellt.

Ein Scan erfolgt piezoelektrisch, wobei die auf dem Schlitten montierten Interferometerplatten (siehe Abbildung (4.2)) gemeinsam entlang der optischen Achse des ersten FPIs hin- und hergeschoben werden. Die Größe der Scan-Amplitude sowie der Plattenabstand sind die freien Parameter eines jeden Scans.

4.2.1 Funktionsweise eines Fabry-Perot-Interferometers

Ein FPI besteht aus zwei teilverspiegelten, planparallelen Glasplatten, die sich in einem Abstand d gegenüberstehen und zwischen denen sich ein optisches Medium (zumeist

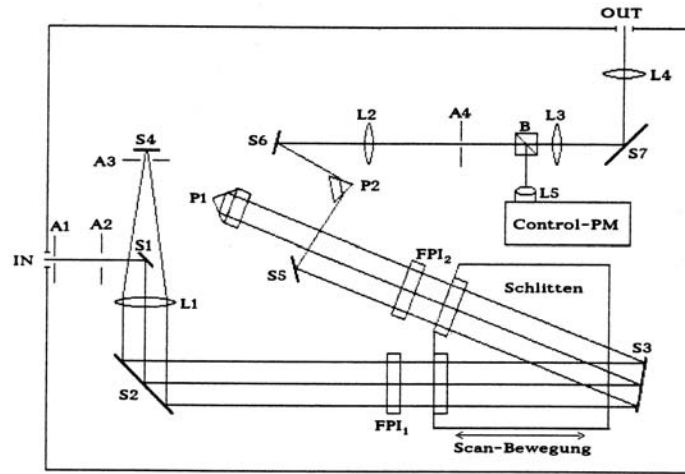


Abb. 4.2: Grundriss des Triple-Pass-Tandem FPI. Die Abkürzungen stehen für: An: Blende/Pinhole, Sn: Umlenkspiegel, B: Strahlteiler, Ln: Sammellinsen und Pn: Prisma.
Quelle: [Bru90]

Luft) befindet. Trifft monochromatisches, paralleles Licht unter einem Winkel α auf das Plattenpaar, so findet Vielstrahlinterferenz im Inneren des Interferometers statt.

Der optische Wegunterschied Δ zweier Teilstrahlen, deren Anzahl der Durchläufe sich genau um einen Durchlauf unterscheiden, beträgt

$$\Delta = 2nd \cos \alpha, \quad (4.1)$$

wobei n für den Brechungsindex des Mediums im Plattenzwischenraum steht. Die Intensität des transmittierten Lichts wird durch den Gangunterschied der interferierenden Strahlen bestimmt. Maximale Helligkeit erhält man immer dann, wenn der Wegunterschied Δ ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge beträgt.

Die transmittierte Lichtintensität $T = 1 - R$ lässt sich durch folgende Beziehung [Bru90] ausdrücken:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{T^2}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} nd \cos \alpha \right)}. \quad (4.2)$$

Dabei steht R für die Reflektivität der Platten ($R = 0$ keine und $R = 1$ komplette Reflektivität), n für den Brechungsindex des Mediums zwischen den Platten, d für den Plattenabstand und α für den Einfallswinkel des Strahls. Nimmt man zur Vereinfachung senkrechten Lichteinfall ($\alpha = 0$) an, so vereinfacht sich Gleichung (4.2) zu

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + \frac{4F^2}{\pi^2} \sin^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} nd \right)}, \quad (4.3)$$

wobei F für die Finesse

$$F = \frac{\pi \sqrt{R}}{1 - R} \quad (4.4)$$

steht. Je größer die Finesse eines Interferometers, desto schärfer ist die transmittierte Intensität um die Resonanzbedingungen (4.1) zentriert. Nur Vielfache der durch den Plattenabstand einstellbaren Wellenlängen werden durch das Interferometer durchgelassen.

Um ein Brillouin-Spektrum aufzunehmen, muss man das Produkt $n \cdot d$ gezielt variieren und abhängig davon die transmittierte Intensität durch das FPI messen. Experimentell realisieren lässt sich solch ein „Scan“ entweder durch Änderung des Brechungsindex bei festem Plattenabstand oder durch Änderung des Plattenabstandes bei festem Brechungsindex. Bei der ersten Methode erreicht man dies durch Variation des Druckes und variiert so die Dichte und damit den Brechungsindex des Gases im Raum zwischen den Platten. Bei der zweiten Methode wird zumeist durch Verwendung piezoelektrischer Materialien der Plattenabstand im Mikrometerbereich verändert.

Weiterhin wird die Stärke der Dispersion und damit die Auflösung durch die Ordnung der Interferenzmaxima, d.h. durch den FPI-Plattenabstand bestimmt. Bei festem Abstand d kann man die Frequenzkomponenten der einfallenden Strahlung dann nicht mehr unterscheiden, wenn das m -te Maximum der größeren Wellenlänge mit dem $(m + 1)$ -ten Maximum der kleineren Wellenlänge zusammenfällt:

$$m \frac{(\lambda + \Delta\lambda)}{2} = (m + 1) \frac{\lambda}{2}. \quad (4.5)$$

Daraus lässt sich die maximal zulässige Wellenlängenänderung $\Delta\lambda = \lambda/m$ berechnen, die noch detektiert werden kann. Setzt man darin die Interferenzbedingung $m\lambda = 2nd$ ein und nimmt an, dass die relative Wellenlängenänderung sehr klein ist $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\nu}{\nu}$, so folgt für die Frequenzänderung

$$\Delta\nu = \frac{\lambda\nu}{2nd} = \frac{c}{2nd}, \quad (4.6)$$

wobei c der Vakuumlichtgeschwindigkeit und $\Delta\nu$ der maximalen Frequenzverschiebung entspricht, die man bei einem bestimmten Plattenabstand des FPI noch eindeutig von der Zentralfrequenz trennen kann. Deshalb bezeichnet man diese Größe als den freien Spektralbereich (FSR für „free spectral range“) des Interferometers.

Liegt ein Gemisch von Linien vor, wie das am Beispiel der Brillouin-Streuung der Fall ist, tritt bei einem einfachen FPI folgendes Problem auf: Die frequenzverschobenen Brillouin-Linien mit $\nu = \nu_0 \pm \Delta\nu$ liegen im realen Spektrum links und rechts der Zentrallinie. Aufgrund der Periodizität des Signals am Ausgang des Interferometers besitzt jedes Maxi-

mum zwei frequenzverschobene Seitenbanden. Um alle Linien auflösen zu können, wählt man den freien Spektralbereich möglichst groß, hat dabei aber mit sich überlappenden Linien benachbarter Interferenzordnungen zu kämpfen, so dass eine Zuordnung der Linien zu den einzelnen Moden nicht mehr eindeutig ist bzw. recht schwierig wird.

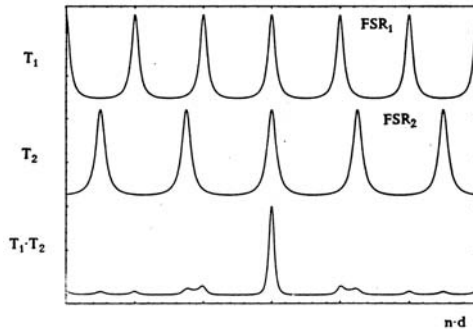


Abb. 4.3: FPI-Transmissionskurve für monochromatisches Licht. Die oberen beiden Kurven entsprechen einfachen Fabry-Perot-Interferometern, wobei für die freien Spektralbereiche $\text{FSR}_1 = 0.95 \cdot \text{FSR}_2$ gilt. Die untere Kurve entspricht der Hintereinanderschaltung der Interferometer, so dass die Transmission durch das Produkt beider Funktionen dargestellt werden kann. Quelle: [Bru90].

Schaltet man nun zwei FPI mit leicht verschiedenem FSR hintereinander, so erhält man nur dann maximale Intensität, wenn die Interferenzbedingung gleichzeitig für beide Interferometer erfüllt ist (siehe Abbildung (4.3)). Rechnerisch ergibt sich die Gesamttransmission aus dem Produkt der Einzeltransmissionen. Fallen zwei Maxima der beiden FPI übereinander, so unterdrücken sich die Nachbarordnungen infolge der Multiplikation sehr stark, so dass nur noch eine Ordnung erhalten bleibt. Es ist im Übrigen darauf zu achten, dass das Verhältnis der freien Spektralbereiche während des Scans konstant bleibt.

Bei dem für diese Arbeit verwendeten FPI wurde dies realisiert[San80]. Hierbei sind die beiden Interferometerachsen in einem Winkel von $\Theta = 18^\circ$ zueinander aufgestellt, wobei die verschiebbaren Platten auf einem Schlitten montiert sind und gemeinsam in einer Richtung hin- und herbewegt werden können.

Ein Maß für die Fähigkeit des FPI, Linien unterschiedlicher Intensität gemeinsam sichtbar zu machen, ist der Kontrast, der als Verhältnis der maximalen zur minimalen Intensität für eine Frequenz ausgedrückt wird. Für ein einfaches, planparalleles FPI erhält man diesen aus dem Maximum und Minimum der Airy-Funktion (4.3)

$$C = 1 + \frac{4F^2}{\pi^2}. \quad (4.7)$$

Der Kontrast hängt somit von der Finesse und damit vom Reflexionsvermögen der verwendeten Platten ab.

Brillouinlinien sind üblicherweise um einen Faktor $10^5 - 10^{10}$ schwächer als die Linie des elastischen Streulichts. Einfache Interferometer reichen daher nicht aus, um derart

schwache Komponenten von der elastischen Linie zu trennen. Die Idee, den Kontrast zu erhöhen, gestaltet sich denkbar einfach[San82]: Man schaltet mehrere einfache FPI mit gleichem FSR hintereinander, so dass das Licht mehrmals dasselbe Interferometer durchlaufen muss. Bei dieser sogenannten „multi-pass“-Anordnung ist der Gesamtkontrast das Produkt der Einzelkontraste, da sich die Gesamttransmissionsfunktion aus dem Produkt der Einzeltransmissionen ergibt.

Kapitel 5

Vorstellung der untersuchten Systeme

5.1 Charakterisierung der Gastmoleküle

Bei den verwendeten Gastmolekülen Tetrahydrofuran (THF), Dioxolan (DX) und Cyclopentan (CP) handelt es sich um fünfkompontentige Ringe, deren Struktur in Abbildung (5.1) dargestellt wird.

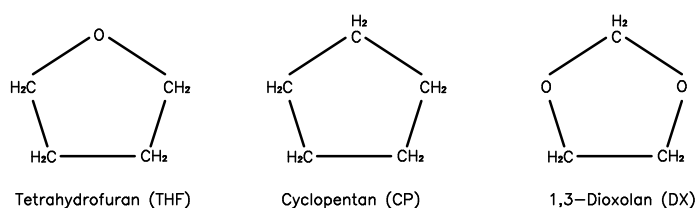


Abb. 5.1: Struktur der verwendeten Gastmoleküle.

Diese drei zyklischen Moleküle sind in der Gasphase nicht planar, sondern liegen in einer energetisch stabileren Twist- oder Envelope-Konformation vor, die durch Abweichungen von der planaren Ringstruktur charakterisiert sind.

In der Twist-Konfiguration des THF-Moleküls liegen zwei nicht unmittelbar benachbarte Kohlenstoff- und das Sauerstoffatom des Rings in einer Ebene, während die restlichen zwei Kohlenstoffatome oberhalb bzw. unterhalb der Molekülebene zu finden sind. Das Molekül besitzt damit eine C_2 -Symmetrie. Die Envelope-Konformation ist dadurch ausgezeichnet, dass alle Kohlenstoffatome in einer gemeinsamen Ebene liegen, wobei nur das Sauerstoffatom oberhalb oder unterhalb dieser Ebene platziert ist. Hierbei kann dem Molekül nun eine C_s -Symmetrie zugewiesen werden. Veranschaulicht wird dies in Abbildung (5.2).

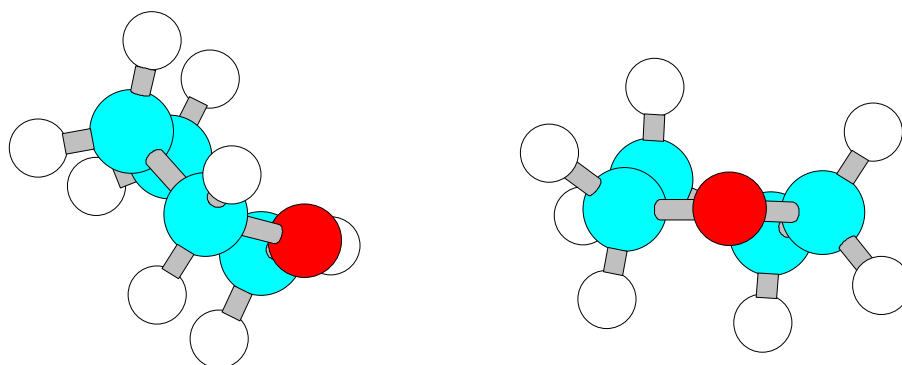


Abb. 5.2: Envelope (links) und Twist-Konformation (rechts) des THF-Moleküls. Die Twist-Form besitzt eine C_2 -Symmetrie (E und C_2 als Symmetrieeoperatoren), wobei die Envelope-Form eine C_s -Symmetrie (mit E und σ_h als Symmetrieeoperatoren) besitzt.

Nach Jacobs [Jac96] beträgt der Energieunterschied zwischen den beiden Konformationen für THF 0.6 J mol^{-1} und für DX maximal 0.54 J mol^{-1} . Damit ist die C_s -Form etwas instabiler als die C_2 -Form. Die beiden Konformationen von CP sind im Gegensatz zu den beiden anderen Moleküle energetisch nicht getrennt [Jac96].

Zudem können diese zyklischen Verbindungen innere Rotationen ausführen, bei der die maximale Verrückung eines Atoms aus der Ebene von Atom zu Atom und damit durch den Ring wandert, wobei die Summe der Verrückungsquadrate des pentagonalen Rings fast konstant bleibt. Damit ändert sich der Gesamtdrehimpuls des Moleküls bei dieser Form einer Bewegung nicht und man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer Pseudorotation oder „ring puckering“. Die Pseudorotation verbindet im Weiteren die zwei symmetrisch äquivalenten Konformere der C_2 -Twist-Konfiguration.

Für das THF-Molekül zeigen neuere experimentelle Strukturuntersuchungen mittels Röntgen- und Neutronenstreuung, dass dieses die C_2 Struktur besitzt, die der Twist-Konformation entspricht [Cad93]. Auch für DX und CP soll diese Konfiguration die wahrscheinlichste sein.

THF kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle aus. Jedes Molekül besitzt im Kristall eine ideale C_2 -Symmetrie [Cad93]. Für die anderen beiden Stoffe ist die Raumgruppe der festen Phase nicht bekannt.

Im Folgenden werden in Tabelle (5.1) für die verwendeten Moleküle ihr Durchmesser (d), Dipolmoment (μ), Schmelzpunkt, Siedepunkt und die Clathrierungstemperatur angegeben.

	d in Å	μ in Debye	Smp. in K	Sdp. in K	Clath. in K
CP	6.1	0	180.15	322.15	279.15
DX	5.6	1.47	178.15	347.65	271
THF	5.9	1.63	165.15	339.15	277.15

Tab. 5.1: Eigenschaften der verwendeten Gastmoleküle

5.2 Struktur der Clathrate

Kristallines THF-, CP- und DX-Hydrat nehmen die Struktur der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ oder O_h^7 (siehe Kapitel (2.1.2)) an. Von den 136 Wassermolekülen besetzen dabei nach Wykoff 96 die Positionen g der Symmetrie m , 32 die Positionen e mit der Symmetrie $3m$ und die restlichen 8 die Plätze a der Symmetrie $\bar{4}3m$. Die 16 kleinen Käfige entsprechen den Plätzen c mit $\bar{3}m$ Symmetrie, die 8 großen Käfige den Positionen b mit $\bar{4}3m$ Symmetrie[Mak65].

Ausschlaggebend für die Besetzung eines Käfigs ist die Größe des Gastes. Den maximal für die Gastmoleküle zur Verfügung stehenden Käfigradius erhält man, indem man von dem mittleren Käfigradius, in den das Molekül eingebaut werden soll, den van-der-Waals Radius der Wassermoleküle $r_{vdW} = 1.45 \text{ Å}$ subtrahiert[Jac96]. Für die Berechnung des freien Durchmessers der großen Käfige der Struktur II erhält man demnach $2 \cdot (4.73 \text{ Å} - 1.45 \text{ Å}) = 6.56 \text{ Å}$, wobei für den durchschnittlichen Radius des Hekkaidekaederkäfigs der Wert von 4.73 Å , bekannt aus Streuexperimenten, eingefügt wurde.

Die in dieser Arbeit verwendeten Gastmoleküle THF, CP und DX haben einen Radius von 5.9 Å , 6.1 Å und 5.6 Å und können daher in der Struktur II nur die Hekkaidekaederkäfige besetzen (siehe dazu auch Sloan[Slo98]).

Eine charakteristische Größe für die Besetzung der Käfige ist das Verhältnis des Moleküldurchmessers zum freien Käfigdurchmesser. Ist sein Verhältnis kleiner als 0.77, so tragen die Gastmoleküle nicht mehr zur Stabilisierung der Käfige bei und ein Clathrat kann nur bei gleichzeitigem Vorhandensein eines anderen Gastmoleküls mit einem unterschiedlichen Moleküldurchmesser gebildet werden. Weiterhin passt bei einem Verhältnis von größer 1 das Gastmolekül entweder überhaupt nicht oder nur durch Verzerrung des Wasserkäfigs hinein. Eine von solchen großen Molekülen verursachte Käfigverzerrung hat im Weiteren einen Anstieg von Bjerrum-Defekten zur Folge[Dav77]. In unserem Fall lautet dieses Verhältnis für die in dieser Arbeit verwendeten Gastmoleküle THF 0.899, für CP 0.93 und für DX 0.854, so dass kein zweites Molekül zur Stabilisierung benötigt wird und keine Verzerrung der Wirtsstruktur zu erwarten ist.

Zur Interpretation der folgenden Raman- und Brillouin-Messungen an Struktur II Clathrat-Hydraten ist nicht nur eine Kenntnis der statischen Struktur, sondern auch mögli-

cher struktureller Änderungen im gemessenen Temperaturbereich von 10K bis zur jeweiligen Zersetzungstemperatur erforderlich. Dazu wurden aus der Literatur Neutronenstreuexperimente, dielektrische Messungen, NMR-Spektroskopiedaten und Messungen der Wärmekapazität herangezogen.

5.3 Neutronenstreuexperimente an THF-Clathrat

Neutronenstreuexperimente an deuteriertem THF-Clathrat (THFD) wurden kürzlich von C.Y. Jones[Jon03] ausgeführt. Aus seinen Daten leitet er eine Abnahme des Gitterparameters einer polykristallinen THF-Clathratprobe mit sinkender Temperatur ab, in dessen Verlauf er eine exponentielle Abhängigkeit erkennt. Die Werte seiner Messungen des Gitterparameters werden in in Tabelle (5.2) wiedergegeben.

Parameter, die die Auswirkungen der Gitterkomprimierung bei abnehmender Temperatur beschreiben, sind neben dem Käfigvolumen die Flächenwinkel der hexagonalen bzw. pentagonalen Flächen der zwei Käfigtypen. Darunter wird derjenige Winkel verstanden, unter dem benachbarte Seiten des Polyeders zusammenstoßen.

T (K)	THFD a (Å)	D ₂ O a (Å)	D ₂ O c (Å)
7	17.103(2)	4.490(1)	7.315(2)
75	17.109(1)	4.490(1)	7.315(2)
140	17.150(1)	4.495(1)	7.319(3)
205	17.198(2)	4.501(1)	7.332(3)
265	17.262(1)	4.518(1)	7.347(3)

Tab. 5.2: Gitterkonstante von deuteriertem THF-Hydrat und der von deuteriertem Eis in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für die großen Hekkaidekaederkäfige, die mit den THF-Molekülen besetzt werden, gab Jones[Jon03] die Werte der hexagonalen und pentagonalen Flächenwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur an. Dabei bleibt der Winkel der pentagonalen Flächen nahezu konstant bei 180°, während dieser Winkel bei den hexagonalen Fläche einen Sprung bei etwa 100K von 160° auf 170° aufweist, was in seinen Augen einer Störung der Planarität dieser Fläche entspricht und bedeutet, dass sich die großen Käfige senkrecht zu den hexagonalen Flächen zusammenziehen.

Dabei entspricht die Temperatur, an der sich der Flächenwinkel der hexagonalen Flächen der großen Käfige ändert, demjenigen Wert, oberhalb dessen nach Wärmekapazitäts-

messungen an THF-Hydrat (siehe Kapitel (5.5)) die freie Rotationsbewegung der THF-Moleküle im Clathratkäfig einzusetzen beginnt.

Auch das Käfigvolumen, das aufgrund der aus Streudaten bekannten Sauerstoffpositionen von Jones[Jon03] abgeschätzt wurde, zeigt eine leichte Temperaturabhängigkeit, wobei die Volumina beider Käfigarten mit sinkender Temperatur abnehmen. Ein Volumensprung ist dabei nicht zu beobachten¹.

Die Refinement-Prozedur von Jones[Jon03] ergab zudem, dass die C_2 -Achse des THF-Moleküls senkrecht zu einer der hexagonalen Flächen des Hekkaidekaeders steht.

5.4 Dielektrische Messungen

Clathrat-Hydrate mit dipolaren Gastmolekülen besitzen zwei weit getrennte Regionen dielektrischer Absorption[Gou73]. Der eine Bereich kann mit den Reorientierungen der Wassermoleküle des eisartigen Gitters, der andere mit den viel schnelleren Reorientierungen der Gastmoleküle in ihren nahezu sphärischen Käfigen in Verbindung gebracht werden.

Dabei hängt die gemessene Mobilität der Gastmoleküle sowohl von geometrischen Faktoren wie der Größe und Form der Moleküle bzw. Käfige, als auch der Wechselwirkung der Dipolmomente der Gäste mit dem elektrostatischen Feld der Wassermoleküle zusammen[Dav71].

S.R. Gough fand bei seinen dielektrischen Messungen an THF-Hydrat und weiteren Struktur II-Clathraten[Gou73] heraus, dass die Gastmoleküle in den großen Käfigen isotrope Reorientieren bei hohen Temperaturen ausführen. Wird die Temperatur erniedrigt, so wird der Reorientierungsprozess anisotroper, weil die Energiedifferenz zwischen den Vorzugsrichtungen der Gastmoleküle in den Käfigen groß im Vergleich zur thermischen Energie wird. Bei THF-Hydrat scheint dies nach Gough unterhalb von etwa 100 K der Fall zu sein.

¹Die Variation des Radius von der Käfigmitte zu den kristallographisch verschiedenen Sauerstoffpositionen in den Hekkaidekaederkäfigen variiert nur um etwa 1.7%, so dass die Annahme eines sphärischen Käfigvolumens durchaus gerechtfertigt ist. Damit würde man unter Berücksichtigung des Kugelvolumens $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ nach den Werten von Jones einen durchschnittlichen Radius (bzw. freien Käfigdurchmesser) von 4.18 bis 4.221 Å (5.488 bis 5.542 Å) bekommen, was signifikant unterhalb des von Sloan angegebenen Wertes von 4.73 Å (6.56 Å) liegt. Das Verhältnis von Molekül- zu Käfigdurchmesser wäre somit immer größer als 1 und das THF-Molekül würde bei allen Temperaturen für eine Käfigverzerrung sorgen. Da dies unter Berücksichtigung der Daten von Sloan auszuschließen ist, scheint das von Jones aus den Neutronenstreudaten berechnete Käfigvolumen mit einer systematischen Abweichung behaftet zu sein und kann auch nicht dazu herangezogen werden, Auswirkungen der Käfigkompression abzuleiten.

Nach seiner Interpretation besitzen große Moleküle in den Hekkaidekaedern vier verschiedene Orientierungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass eine Endgruppe des Gastes (bei THF entspricht dies dem Sauerstoff) auf eine der vier hexagonalen Flächen zeigt. Die Anwesenheit eines elektrostatischen Feldes der Wirtsstruktur, das ab einer bestimmten Temperatur durch das Einfrieren der Reorientierungen der Wassermoleküle statisch wird, sind diese vier Orientierungen nicht mehr äquivalent und man erhält im allgemeinsten Fall drei Relaxationszeiten für jeden Käfig, sowie eine breite Verteilung der Relaxationszeiten über alle Käfige.

Diese Orientierung des THF-Moleküls entspricht zudem derjenigen, die Jones[Jon03] aus der von ihm ausgeführten Neutronenstreuung an THF-Hydrat abgeleitet hat und im vorherigen Kapitel (5.3) dargestellt wurde.

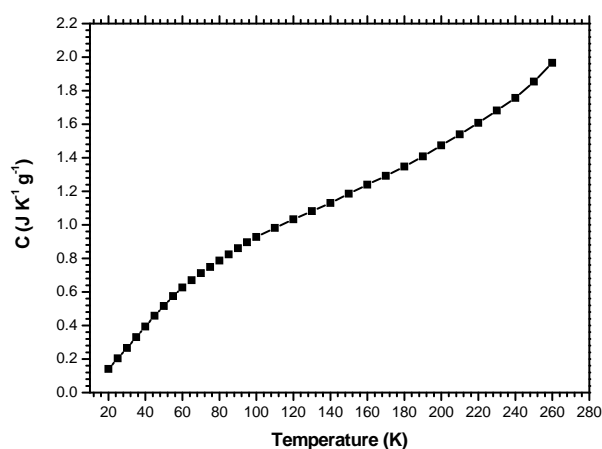
Zudem beträgt die Aktivierungsenergie für Reorientierungsbewegungen der Wassermoleküle im Clathratgitter $E_A = 7.4 \text{ kcal/mol}$, die für hexagonales Eis hingegen $E_A = 13.2 \text{ kcal/mol}$ [Gou73]. Damit sind die Reorientierungsbewegungen der Wassermoleküle in den Clathraten wesentlich schneller als die in Eis.

5.5 Wärmekapazität

Ziel von Wärmekapazitätsmessungen an Clathraten ist es, durch Messung der Energieabsorption herauszufinden, wie viele Freiheitsgrade thermisch aktiviert sind. Daraus kann versucht werden, Rückschlüsse auf die thermische Aktivierung von Reorientierungsbewegungen der Wirts- und der Gastmoleküle zu ziehen.

Messungen der Wärmekapazität von THF-Clathrat wurden von M.A. White und M.T. MacLean durchgeführt[Whi85], deren Ergebnisse in Abbildung (5.3) dargestellt werden.

Abb. 5.3: Wärmekapazität eines THF-Clathrates des molaren Verhältnisses von 1:16.83. Dieser Auftragung liegen die Daten von M. A. White[Whi85] zu Grunde.



Die Autoren sehen eine quasi-kontinuierliche Variation der Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur. Im starken Anstieg der Kurve unterhalb von $T = 85\text{ K}$ ist eine thermische Aktivierung von Rotationsbewegungen des THF-Moleküls zu sehen. Ab diesem Temperaturwert sind die THF-Moleküle thermisch aktiviert und die Kurve knickt leicht ab. Dabei ist diese Reorientierungsbewegung nach White ein gradueller Prozess, der ohne Diskontinuitäten in der Ableitung der freien Energie des THF-Moleküls vonstatten geht.

Um allerdings mehr über die Dynamik der Gastmoleküle herauszufinden, müssen die Anteile der Gastmoleküle und der der Wasser-Wirtsstruktur aus der gemessenen Wärmekapazität separiert werden. Obwohl dies aufgrund der unbekannten Gast-Gitter-Wechselwirkungen nie exakt durchgeführt werden kann, haben dies White und MacLean versucht und kommen zu dem im Folgenden geschilderten Ergebnis:

Ihre berechnete molare Wärmekapazität des THF-Moleküls in THF-Clathrat besitzt drei charakteristische Temperaturbereiche. Unterhalb von 120 K nimmt die Wärmekapazität des Gastmoleküls zu und erreicht bei $T = 85\text{ K}$ ein Maximum, um bei höheren Temperaturen wieder leicht abzunehmen. Dies entspricht dem Verhalten von thermisch aktivierten Rotationszuständen. Das Maximum entspricht dabei dem Wert der Rotationsbarriere.

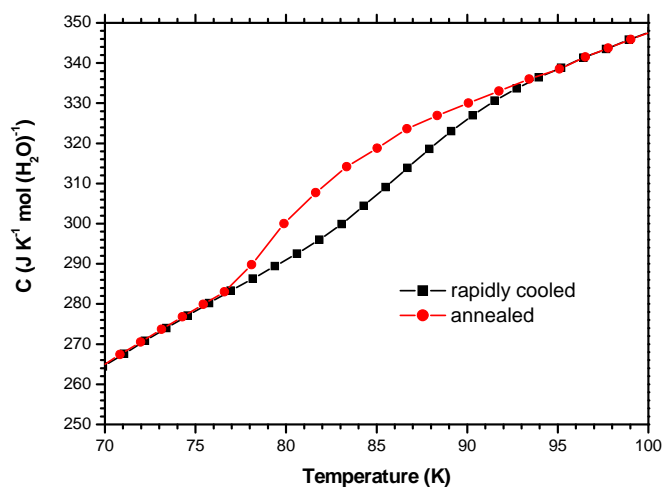
Im Bereich von 120 bis 200 K weist die molare Wärmekapazität von THF nur noch eine leichte Temperaturabhängigkeit auf. Die Anzahl der aktivierten Freiheitsgrade des Gastmoleküls bleibt in diesem Temperaturbereich konstant, keine neuen Schwingungs-, Rüttel-, Rotations- oder Pseudorotationsbewegungen werden angeregt.

Oberhalb von 200 K steigt die molare Wärmekapazität des THF-Moleküls wieder an, was die Autoren auf beginnendes Schmelzen des THF-Clathrates zurückführen.

Yamamuro wiederholte einige Zeit später Wärmekapazitätsmessungen an THF-Hydrat[Yam87] und fand an demjenigen Temperaturwert, an dem die von White gemessene Wärmekapazität (siehe Abbildung (5.3)) ihre Steigung ändert, eine Stufe mit Hysterese. Einen Ausschnitt des interessanten Bereichs zeigt Abbildung (5.4). Diese Stufe ist in den Daten von White nach der Meinung von Yamamuro nicht zu erkennen, weil diese geglättete Werte aufgetragen hat und so diese Feinstruktur übersehen musste.

Dieser zusätzliche Anteil der Wärmekapazität ist nun nach Yamamuro ein Anzeichen einer Änderung der Dynamik des Wassergitters. Er soll einem Glassübergang bei $T = 85\text{ K}$ entsprechen, unterhalb dessen die Protonen in ihren willkürlichen Orientierungen einfrieren und keine Reorientierungsbewegungen mehr eingehen.

Abb. 5.4: Ausschnitt der von O. Yamamuro[Yam87] gemessenen Wärmekapazität von THF-Clathrat im Bereich von 70 bis 100 K. Zu beachten ist die Hysterese zwischen den beim Abkühlen und Erhitzen gemessenen Daten.



5.6 NMR

NMR-Untersuchungen an THF-Clathraten wurden in der letzten Zeit von D. Jacobs[Jac96] und T. Kirschgen[Kir00] durchgeführt. Darin wurden mittels unterschiedlicher NMR-Techniken sowohl die Gast- als auch die Wirtsdynamik untersucht.

So rotieren nach Jacobs die THF-Moleküle im Clathrat wesentlich schneller als in der Flüssigkeit. Der Grund dafür liegt in den fehlenden Wasserstoffbrückenbindungen, die sowohl in der wässrigen Phase als auch bei flüssigem reinen THF für eine langsamere Reorientierung der Moleküle sorgen. Die Reorientierungszeit grenzt für hohe Temperaturen an die der freien Rotation, steigt aber mit sinkenden Temperaturen exponentiell an und entfernt sich damit rapide von der zur entsprechenden Temperatur gehörenden Zeit der freien Rotation.

Auch ist zwischen 20 und 50 K die Bewegung der THF-Moleküle eingeschränkt, da die von Jacobs errechnete Korrelationsfunktion auf einen nicht dem Erwartungswert entsprechenden Wert abfällt. Dies bedeutet, dass das Gastmolekül bevorzugte Orientierungen im Käfig annimmt. Aus MD Simulationen, die von Jacobs in ihrer Arbeit angeführt werden, geht hervor, dass hauptsächlich Konformationsbewegungen den schnellen Abfall der Korrelationsfunktion in diesem Temperaturbereich verursachen. Bei $T = 40$ K liegt das THF-Molekül vorwiegend in der Envelope-Konformation vor, so dass sich für dieses Molekül eingeschränkte Orientierungsmöglichkeiten in den Käfigen bieten. Diese Annahme verifizieren zudem Linienformanalysen, die in dieser Arbeit zu finden sind. Zudem kann eine Ausrichtung der Moleküle von Käfig zu Käfig aufgrund des hohen Dipolmoments von $\mu = 1.63$ D nicht ausgeschlossen werden.

Mittels Linienformanalyse an deuteriertem Tetrahydrofuran (TDF) konnte Jacobs zeigen, dass die TDF-Moleküle in den verschiedenen Käfigen Reorientierungsbewegungen

durchlaufen, die nicht durch eine gemeinsame Rotationsachse gekennzeichnet sind.

Messungen an dem Gastmolekül Cyclopentan (CP), das vollkommen unpolar ist und deshalb nur schwache van-der-Waals Wechselwirkungen mit den Wirtsmolekülen eingehen kann, liefern ähnliche Daten wie für THF-Clathrat. Dieses Resultat schwächt damit das Argument ab, dass die Verteilung der Korrelationszeiten und damit die unterschiedlichen Orientierungen des Gastmoleküls im Käfig auf die elektrostatische Wechselwirkung zwischen polaren Gast- und den Wassermolekülen, deren Dipolfeld von der Art des Käfigs und der momentanen Orientierung der H₂O-Moleküle abhängt, zurückgeführt werden kann.

T. Kirschgen[Kir00] führte ebenfalls NMR-Messungen an THF-Hydrat durch, wobei er dazu die NMR-Spin-Echo Methode verwendete. Seine Ergebnisse sind mit denen von D. Jacobs vergleichbar. So sind nach seinen Analysen die Gastmoleküle wesentlich mobiler als die H₂O-Moleküle der Wirtsstruktur. Bei tiefen Temperaturen wird das Relaxationsverhalten durch die Gastdynamik bestimmt. Dabei liegt eine breite Verteilung von Relaxationszeiten der Gäste vor. Erklärt wird dies durch die statische Protonenunordnung des Wirtsgitters, weshalb sich die Felder im Innern der einzelnen Käfige strukturell voneinander unterscheiden und die THF-Moleküle in zufälligen Orientierungen in ihren Käfigen eingefroren sind.

Erst bei hohen Temperaturen werden auch die Wassermoleküle beweglich und tragen zur Relaxation bei. Infolge ihrer Reorientierungen werden oberhalb von 150 K die Felder im Innern der Käfige äquivalent und die THF-Moleküle können schnelle Reorientierungsbewegungen ausführen².

Die möglichen Bewegungsarten des Wirtsgitters lassen sich nach den von Kirschgen[Kir00] durchgeführten NMR-Spin-Echo-Experimenten auf zwei Bewegungsformen zurückführen, die zeitlich separieren und deren Bewegungsmuster von ihm erklärt werden können.

Es existiert ein schneller Prozess, der durch Sprünge des Deuterons auf den vier benachbarten Deuteronenpositionen eines O-Atoms hervorgerufen wird. Diese Bewegung entspricht der Reorientierung eines D₂O-Moleküls, das für diffundierende Bjerrum-L-Defekte sorgt (siehe dazu Abbildung (2.3)). Die mittlere Lebensdauer der Orientierung ist damit nichts anderes als die Korrelationszeit dieser Reorientierung.

Der langsame Prozess entspricht dem Sprung eines Deuterons entlang der Verbindungslinie zwischen zwei benachbarten O-Atomen. Durch Kombination dieser zwei Bewegungen ist eine Translation des Deuterons durch das Gitter möglich, da alle O-D Orientierungen damit zugänglich werden.

²Gestützt wird diese Ansicht auch durch die Experimente von Garg, Davidson und Ripmeester[Garg74].

Da es insgesamt für jedes H_2O Molekül sechs Orientierungen gibt, die die Protonen einnehmen können, besteht im Falle des Ausfrierens der Protonendynamik eine erhebliche Variation der im Käfiginneren vorliegenden elektrostatischen Felder, hervorgerufen durch die einzelnen Dipolmomente der Wassermoleküle. Durch diese unterschiedlichen aber festen Feldverteilungen wird die Reorientierungsbewegung der Gastmoleküle behindert und kann nicht mehr isotrop stattfinden. Dies manifestiert sich in einer breiten Verteilung von Relaxationszeiten.

5.7 Optische Spektroskopie

Diese Art der Untersuchungen stützen sich vor allem auf die Veränderungen von Gast-schwingungen nach erfolgtem Clathrierungsprozess. Die Änderung ihrer Schwingungsfrequenz wird dabei durch die Wechselwirkungen der Gastmoleküle mit den H_2O -Molekülen des Käfigs verursacht. Eine Systematik der Frequenzverschiebung unterschiedlicher Gastmoleküle haben sowohl Sloan *et al.* [Slo02] als auch Schober und Kuhs *et al.* [Scho03] versucht, indem sie auf ein Modell von Buckingham [Buc85] zurückgegriffen haben, das versucht, Frequenzverschiebungen von Molekülen, die in wasserstoffbrücken-ausbildenden Lösungsmitteln gelöst sind, zu beschreiben.

So verschieben Streckschwingungen von Gästen, die in größere Käfige umgesetzt werden, zu kleineren Frequenzen. Wird analog ein größeres Molekül, das die gleiche Streckmode besitzt, in einen gleichgroßen Käfig eingebaut, so verschiebt sich auch deren Frequenz zu höheren Werten. Sind die Kraftkonstanten zwischen den Atomen groß (klein), so verschieben Streckschwingungen im Käfig zu kleineren (größeren) Frequenzen. Bei Biegeschwingungen hingegen findet man eine umgekehrte Abhängigkeit der Verschiebungsrichtung der Frequenzwerte von den Kraftkonstanten. Auch führt eine Erhöhung des Druckes zu höheren Frequenzwerten von Streckschwingungen.

Des Weiteren wird gefolgert, dass die Gastmoleküle bei hohen Temperaturen nahezu frei rotieren, während ihre Bewegung bei tieferen Temperaturen zunehmend behindert ist. Sichtbar wird dies vor allem durch Anisotropien in der Linienform, gepaart mit zum Teil starken Frequenzverschiebungen von Schwingungsmoden bei abnehmender Temperatur [Hor97].

Infrarot-Experimente an THF-Hydrat wurden unter anderem von Fleyfel und Devlin [Fle91] durchgeführt. Insbesondere wiesen sie die Aufspaltung der C-O Streck-schwingung von THF bei 1074 cm^{-1} und $T = 90\text{ K}$ nach, die bei dieser Temperatur auf der hochfrequenten Seite des Peaks eine Schulter ausbildet, die bei $T = 13\text{ K}$ zu zwei Banden bei 1071 und 1076 cm^{-1} separieren. Dieses Auftreten eines Peakdubletts bzw. einer Modenaufspaltung bei tiefen Temperaturen führen Fleyfel und Devlin darauf zurück,

dass das THF-Molekül zwei inäquivalente Positionen in den von ihm besetzten Hekkaidekaederkäfigen einnimmt.

Die einzige temperaturabhängige an THF-Clathrat durchgeführte Raman-Messung stammt von Tulk[Tul98]. Er betrachtet vor allem den Frequenzausschnitt zwischen 800 und 1000 cm^{-1} , in dem im Bereich von 915 cm^{-1} eine intensitätsstarke Mode auftritt, die der Ringatemmode des THF-Moleküls zugeordnet wird. Erniedrigt man nun die Temperatur des Clathrates, so manifestiert sich unterhalb von $T = 100\text{ K}$ an dieser Mode eine niederfrequente Schulter. Diese Schulter wird von Tulk auf THF-Moleküle zurückgeführt, die verschiedene Orientierungen in inäquivalenten elektrostatischen Käfigpotenzialen einnehmen. Bei hohen Temperaturen wird diese Linie immer symmetrischer, die Schulter verschwindet und die Verteilungsfunktion der THF Orientierungen wird schmaler. Weiterhin zeigt die symmetrische Linienform oberhalb von 170 K , dass die THF-Moleküle nun vollkommen isotrop rotieren können.

Weiterhin gibt Tulk das hochfrequente Spektrum von THF-Hydrat wieder, wobei er in dem Bereich von 2800 bis 3050 cm^{-1} insgesamt sechs verschiedene Moden erkennt, die er unter Hilfestellung der Arbeit von Cadioli[Cad93] auch zuweist. In diesen Moden ist nach seiner Ansicht keine interessante Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Ein Vergleich der von Cadioli angegebenen Frequenzen von reinem THF und denen von Tulk an THF-Clathrat mit den eigenen Messungen wird in Tabelle (7.3) in Kapitel (7.1.3) durchgeführt.

5.8 Herstellung von Clathrat-Hydraten

Die in dieser Arbeit untersuchten Clathrat-Hydrate wurden alle aus flüssigen Wasser/Gast-Mischungen hergestellt. Dazu wurden die Mischungen im exakten oder einem Bruchteil des stöchiometrischen Verhältnis präpariert³, durchmischt und auf eine Temperatur leicht unterhalb der Clathratbildungstemperatur gebracht. Wartet man nun eine gewisse Zeit (je nach Stärke der Unterkühlung bis zu einer Woche), so clathriert die präparierte Mischung zu einem polykristallinen Hydrat aus.

Der Clathrierungsprozess kann durch kurzes Eintauchen eines in flüssigen Stickstoff gegebenen Drahtes erheblich beschleunigt werden. Durch diese punktuelle starke Unterkühlung bildet sich schlagartig ein Nukleationskeim aus, der den Wachstumsprozess initiiert. Ein polykristallines Hydrat entsteht sodann in wenigen Minuten.

Proben mit variierender Gastkonzentration wurden als polykristallines Clathrat unter diesen Bedingungen hergestellt. Dabei kann das Gastverhältnis nur von 0.3:17 bis 1:17 variiert werden. Oberhalb von 1:17 bleibt nach der Kristallisierung der Probe ein Teil der flüssigen Gastphase übrig, denn die zu viel vorhandenen Gäste konnten nicht mehr in die Clathratstruktur eingebaut werden. Dies ist zudem ein Beweis dafür, dass die hier verwendeten Gastmoleküle nur die großen Käfige besetzen können. Liegt die Konzentration der Mischung unterhalb von 0.3:17, so bleibt nach der Clathrierung flüssiges Wasser übrig, da Hydrat mit einer geringeren Käfigbesetzung nicht stabil ist, weil die Gast-Gitter-Wechselwirkung die Hydratstruktur stabilisiert und unterhalb dieses Verhältnisses die Gastmenge zur Stabilisierung der Wirtsstruktur nicht ausreicht.

Zu beachten ist weiterhin, dass flüssiges Cyclopentan und Wasser aufgrund des fehlenden Dipolmoments von CP nicht mischbar sind. Versucht man Hydrat mittels reiner Unterkühlung des zweikomponentigen Systems herzustellen, so bildet sich nur die Clathratstruktur als Film an der Grenzfläche zwischen beiden Phasen aus. Aus diesem Grund gelang es ebenfalls nicht, CP-Einkristalle herzustellen. Im Weiteren konnte die Herstellung von polykristallinem CP-Hydrat größeren Ausmaßes nur erreicht werden, indem in die im stöchiometrischen Verhältnis präparierte Mischung ein magnetischer Rührfisch gegeben wurde, der angeregt durch ein äußeres Magnetfeld für eine ständige Durchmischung des Systems sorgte.

Anschließend wurde diese Mischung bei ca. $1 - 2^{\circ}\text{C}$ in einem Wärmebad temperiert, wobei die Clathratbildungstemperatur dieses Systems bei Normaldruck 8°C beträgt. Nach

³Das stöchiometrische Verhältnis entspricht einem molaren Verhältnis von einem Mol THF zu 17 Mol Wasser, was einem Molekülverhältnis von 8 THF zu 136 Wassermolekülen entspricht, welches gleichbedeutend ist mit der Besetzung aller großen Käfige mit THF-Molekülen in der Clathratphase. Bei allen weiteren Konzentrationsangaben bei der Beschreibung der gemessenen Raman-Spektren wird diese Notation verwendet.

wenigen Stunden hat sich teilweise eine feste Clathratphase ausgebildet. Um homogenes Hydrat zu erhalten, wurde das bereits gebildete Clathrat leicht aufgetaut und mit einem Spatel umgerührt. Dieses verteilt die kleinen Clathratkristallite in der verbleibenden zweikomponentigen Flüssigkeit. Anschließend wurde die Probe wieder bei $1 - 2^{\circ}\text{C}$ und heftigem Durchmischen temperiert. Dieser Prozess wurde solange wiederholt, bis sich eine homogene Clathratphase ausgebildet hat. Dabei hat sich bei den Versuchen herausgestellt, dass auf das richtige Verhältnis zwischen Flüssigkeitsmenge, Probenglas und Größe des Rührfisches zu achten ist, um so eine homogene Clathratphase ohne Einschlüsse von reinem CP oder Wasser zu erhalten.

5.8.1 Die Bridgman-Methode

Zur Erzeugung von Hydrat-Einkristallen wird eine etwas modifizierte Bridgman-Methode angewandt. Eine Skizze dieses Aufbaus findet sich in Abbildung (5.5).

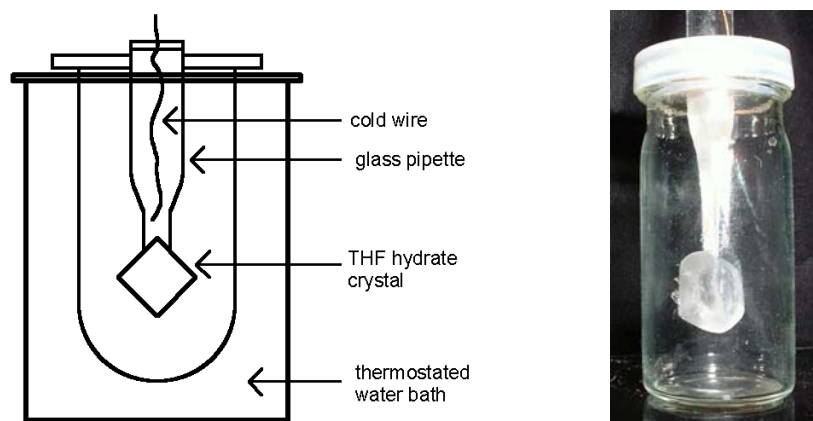


Abb. 5.5: Auf der linken Seite wird eine Prinzipskizze der Bridgman-Methode mit der im Text beschriebenen Komponenten wiedergegeben, auf der rechten Seite sieht man deren Realisierung. Dabei wurde zur besseren Kenntlichmachung des sich gebildeten Einkristalls die THF/Wasser-Mischung aus dem Becherglas vor dem Fotografieren entfernt. Das Becherglas selbst stand während des Bildungsprozesses in einem temperierten Wärmebad.

Das Wasser/Gast-Gemisch, das dem stöchiometrischen Verhältnis 1:17 entspricht, wird in ein Wärmebad gegeben und leicht (ein bis zwei Grad) unter die Clathratbildungstemperatur unterkühlt. Weiterhin wird in das Gefäß dieser Mischung eine Pipette eingeführt, in deren breiteres Ende nach der Thermalisierung der Flüssigkeit ein in Stickstoff eingetauchter Draht hineingesteckt wird. Durch diese punktuelle Unterkühlung des Gemisches friert die Flüssigkeit im Inneren der Küvette schlagartig aus, wobei sich polykristallines Hydrat und vielleicht auch etwas Eis bildet. Bedingt durch die Verengung der Pipette gelangt nur einer der vielen weiter wachsenden polykristallinen Keime aus ihr heraus, so

dass dieser als Nukleationskeim eines Hydrat-Einkristalls wirkt.

Im Weiteren haben die durchgeführten Experimente gezeigt, dass die Form des Einkristalls vom molaren Verhältnis und dem Grad der Unterkühlung abhängt. Bei moderaten Unterkühlungen und bei Verwendung des stöchiometrischen Verhältnisses wachsen oktaedrische Einkristalle, von denen zwei Bilder in Abbildung (5.6) wiedergegeben werden.

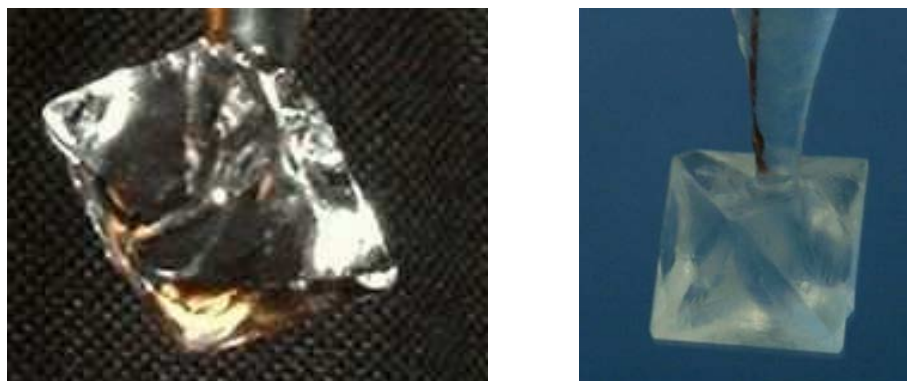


Abb. 5.6: Bilder zweier oktaedrischer Einkristalle aus einer Mischung im stöchiometrischen Verhältnis bei moderater Unterkühlung gewachsen.

Allgemein bekannt ist, dass die am langsamsten wachsenden Kristallebenen den makroskopisch sichtbaren Ebenen entsprechen. Bei THF-Hydrat wachsen die (111) Flächen am langsamsten, so dass der Einkristall die Form eines regulären Oktaeders erhält[Lar98]. Molekulare Modelle zeigen, dass die hexagonalen Ringe der Hydratstruktur in den (111) Ebenen liegen. Da dies auch die am langsamsten wachsenden Ebenen sind, scheint die Bildung dieser Ringe im Vergleich zu der Bildung der pentagonalen Ringe einer größeren Energiebarriere unterworfen zu sein. Unterstützt wird diese Hypothese auch dadurch, dass in Wasser fünfkomponentige, aber keine sechskomponentigen Ringe zu finden sind[Rah73].

Erhöht man die THF-Konzentration über das stöchiometrische Verhältnis hinaus, so bilden sich Tetraeder oder Orthoromben, die jeweils in Abbildung (5.7) mit einem Foto wiedergegeben werden.

Wird bei stöchiometrischer Mischung die Temperatur auf Werte knapp oberhalb des Clathrierungspunktes erniedrigt, so erhält man tetraedrische Plättchen (Abbildung (5.8)). Erhöht man das THF Verhältnis bei dieser Temperatur, so findet dendritartiges Kristallwachstum statt.

Weiterhin ist zu beachten, dass die gewachsenen makroskopischen Einkristalle von ihrer Struktur auf makroskopischer Skala nicht homogen, sondern porös sind. Besonders



Abb. 5.7: Auf der linken Seite wird ein tetraedrischer, auf der rechten Seite ein oktaedrischer Einkristall wiedergegeben.

ist dies nach Abkühlungsprozessen auf bis zu 10 K zu sehen. Abbildung (5.9) zeigt ein Bild eines Einkristalls nach erfolgtem Temperaturscan im Kryostaten. Infolge der Beleuchtung durch eine konventionelle Glühlampe kann man deutlich Unterschiede in der Oberflächenstruktur dieses Einkristalls erkennen. Über die poröse Struktur von Clathrat-Einkristallen, die erstmals von Kuhs[Kuh00] erkannt wurde, existieren neuere Untersuchungen, in denen sehr beeindruckende Bilder von solchen „porösen“ Strukturen gezeigt werden, die mit Feld-Emissions-Elektronenmikroskopie aufgenommen wurden[Sta03].

Allerdings versagt diese Methode bei der Bildung von CP-Hydrat Einkristallen, da beide Stoffe in der flüssigen Phase aufgrund des nicht vorhandenen Dipolmoments von CP nicht mischbar sind und die Bridgman-Methode in dieser Form nicht verwendet werden kann. Es wurden Versuche angestellt, dieses Verfahren weiter zu modifizieren, allerdings haben diese Ideen bisher nicht zum Erfolg geführt, so dass die Messungen an CP-Clathrat nur im polykristallinen Zustand durchgeführt werden konnten.

Bei der Herstellung von DX-Clathrat war zu beachten, dass seine Bildungstemperatur bei -2°C liegt. Allerdings gab es keine Probleme, die präparierte Mischung um zwei Grad zu unterkühlen und die oben beschriebene Bridgman-Methode anzuwenden. Nur in Einzelfällen kam es vor, dass die Mischung spontan auskristallisiert ist und der Versuch abgebrochen werden musste.

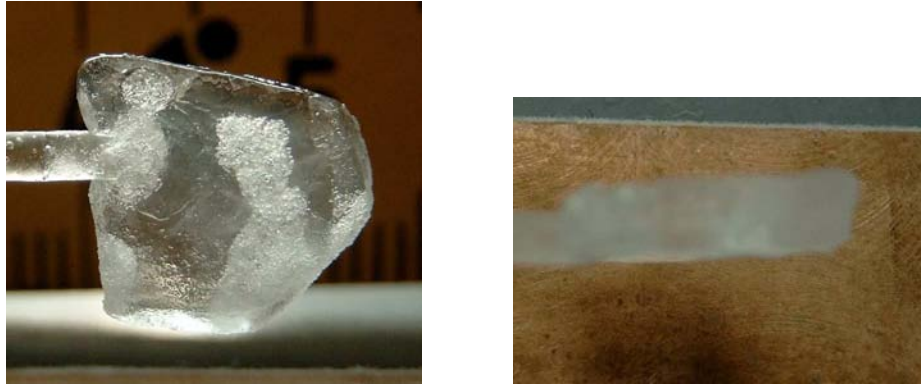


Abb. 5.8: Das linke Bild zeigt einen Einkristall, der in der Form eines tetraedrischen Plättchens gewachsen ist. Im Bild rechts ist derselbe um 90° gedreht. Zudem ist im Hintergrund des linken Bildes ein Maßband mit Milimetereinteilung zu erkennen, durch das die ungefähre Ausdehnung dieses Einkristalls ersichtlich wird.

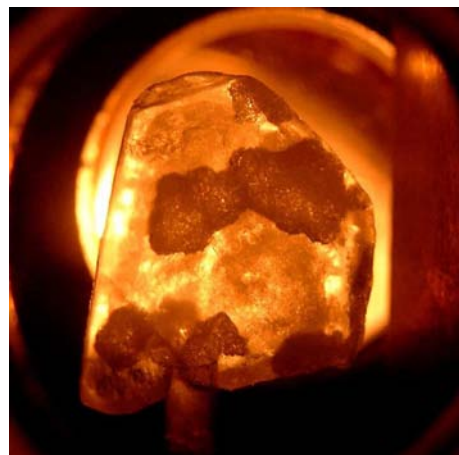


Abb. 5.9: Foto des in Abbildung (5.8) bereits gezeigten Einkristalls, wobei dieses Bild nach einem Temperaturscan im Kryostaten aufgenommen wurde.

Kapitel 6

Gast- und Wirtsdynamik

Ziel dieses Kapitels ist es, einen Überblick über die in dieser Arbeit durchgeführten Raman-Experimente an den drei untersuchten Clathrat-Hydraten zu geben. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den Molekülschwingungen der drei unterschiedlichen Gäste Tetrahydrofuran (THF), Dioxolan (DX) und Cyclopentan (CP). Untersucht wird zum einen die Veränderung der Frequenzen der Schwingungen dieser Moleküle beim Einbau in die Clathratstruktur, zum anderen die Auswirkungen auf diese Schwingungsmoden bei Erniedrigung der Temperatur des Clathrates. Um zusätzliche Informationen über den Einfluss der die Gastmoleküle umgebenden Wassermoleküle zu gewinnen, wurden zudem flüssige Gast/Wasser-Mischsysteme bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen untersucht.

6.1 Raman-Messungen an reinen Gastsystemen

Die Untersuchungen starten mit Raman-Messungen an reinen Gastsystemen. Da die drei verwendeten Substanzen bei Raumtemperatur als Flüssigkeiten vorliegen, wird bei der Wiedergabe der Messungen mit der flüssigen Phase begonnen. Nach Einbau der Proben in einen Kryostaten konnten temperaturabhängige Spektren der flüssigen sowie der festen Phase gewonnen werden. Da es sich zusätzlich anbietet, die Gastmoden in den Clathraten mit den reinen Molekülmoden der Gasphase, bei denen ihre Schwingungsfrequenzen nicht durch Wechselwirkungen mit ihren Nachbarn beeinflusst werden, zu vergleichen, wurden Flüssigkeitstropfen in geschlossenen Küvetten auf 30 – 60°C erhitzt und die in die Gasphase übergegangenen Gastmoleküle oberhalb des Flüssigkeitsfilms gemessen.

6.1.1 THF-Spektren

Die Untersuchung startet mit der Betrachtung des Tetrahydrofuran-Moleküls (THF). Dazu wurden polarisierte und depolarisierte Spektren zwischen 10 und 300 K bei einer Laserleistung von 200 mW aufgenommen. Der Schmelzpunkt von THF liegt bei etwa 165 K.

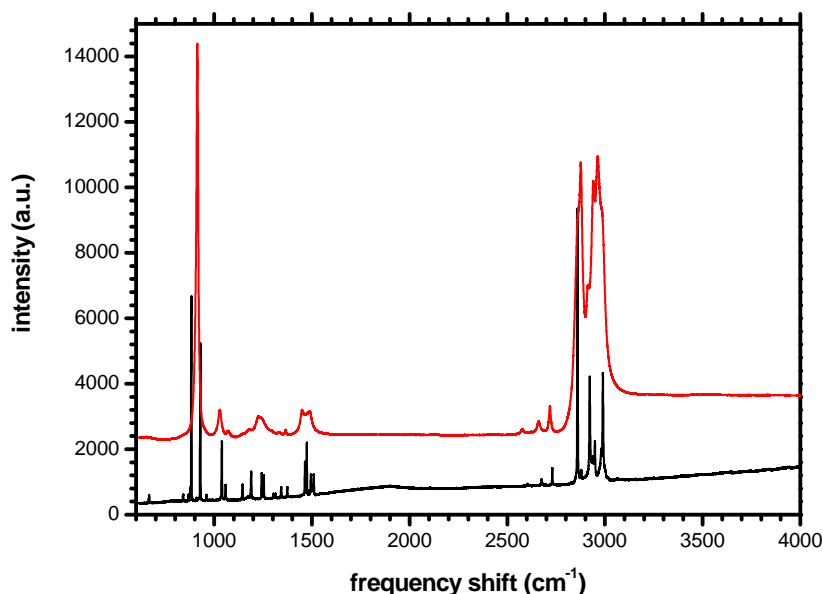


Abb. 6.1: Polarisierte Spektren von reinem THF bei 300 K (obere Kurve) und 10 K (untere Kurve). Zur Übersichtlichkeit wurde das Spektrum der höheren Temperatur längs der Intensitätsachse verschoben.

Betrachtet man das Spektrum von reinem THF (siehe Abbildung (6.1)), so erkennt man, dass sich die Schwingungsmoden in einen nieder- und einen hochfrequenten Anteil aufteilen. Dieses gilt im Folgenden für alle drei untersuchten Moleküle, so dass bei der Wiedergabe der Spektren zwecks Übersichtlichkeit diese meistens jeweils als hochfrequenter bzw. niederfrequenter Ausschnitt wiedergegeben werden.

Die hochfrequenten Moden teilen sich in zwei Frequenzbereiche auf. Der eine Teil nimmt den Frequenzbereich von 2820 bis 3020 cm⁻¹ (Abbildung (6.2)), der andere Teil den von 2550 bis 2750 cm⁻¹ (Abbildung (6.3)) ein. Zu beachten ist dabei, dass der niederfrequentere Bereich eine wesentlich geringere Intensität aufweist als der höherfrequentere. Betrachtet man den Übergang von der festen zur flüssigen Phase, so erkennt man, dass die Peaks breiter werden, bis sie in der Flüssigkeit entweder verschwinden oder sich zu mehreren breiten Banden zusammenschließen.

Die niederfrequenten Moden (siehe Abbildung (6.4)) erstrecken sich von 650 bis 1550 cm⁻¹. Auch hier besitzt die feste Phase deutlich mehr und vor allem schärfere Peaks.

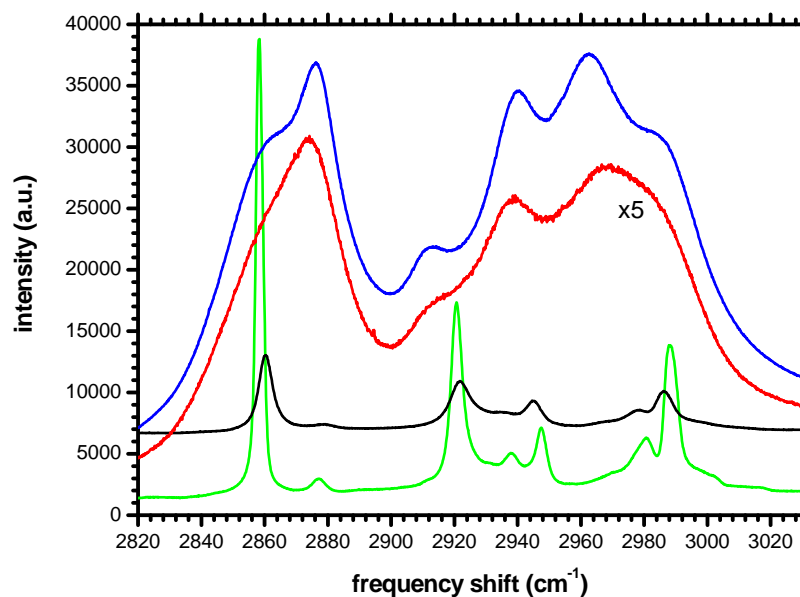


Abb. 6.2: In dieser Abbildung werden die hochfrequenten Schwingungen von flüssigem und festem THF wiedergegeben. Die oberen beiden Spektren entsprechen der flüssigen, die unteren beiden der festen Phase. Die Temperaturen von oben nach unten lauten 300, 180, 160 und 10 K. Die in polarisierter Streuung aufgenommen Spektren wurden zwecks Übersichtlichkeit verschoben und gegebenenfalls skaliert.

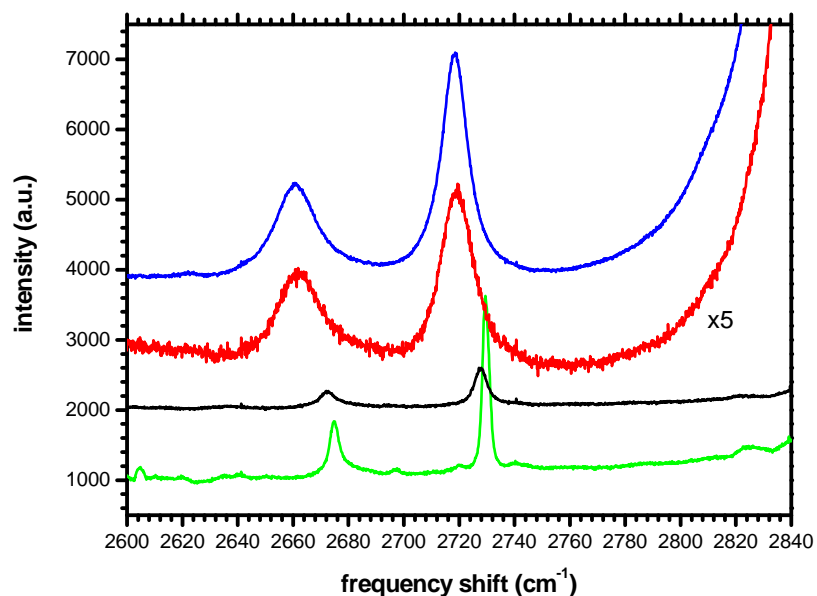


Abb. 6.3: Weiterer Ausschnitt der hochfrequenten Moden von reinem THF. Es gelten die gleichen Angaben wie in Abbildung (6.2).

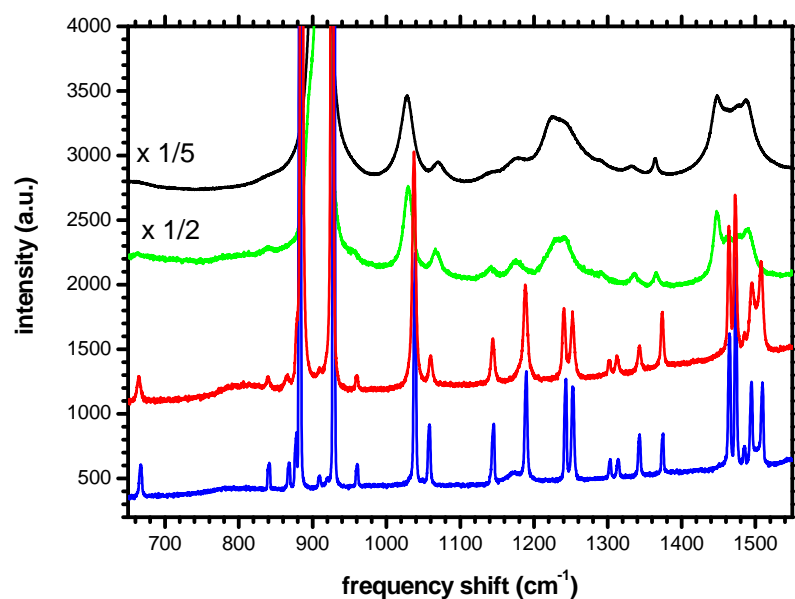


Abb. 6.4: Übersichtsspektrum der niederfrequenten Moden von reinem THF in der flüssigen (obere zwei Spektren) und in der festen (untere zwei Spektren) Phase. Die Temperatur der Spektren beträgt von oben nach unten 300, 180, 160 und 10 K. Die in polarisierter Streuung aufgenommenen Spektren wurden zwecks Übersichtlichkeit verschoben und gegebenenfalls skaliert.

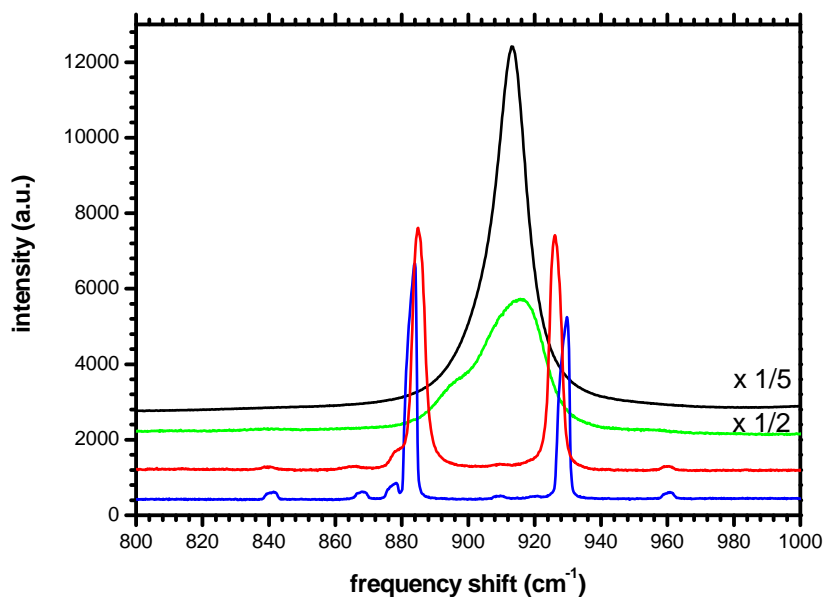


Abb. 6.5: In dieser Abbildung wird nun ein Ausschnitt des niederfrequenten Frequenzbereichs von reinem THF wiedergegeben. Für die Spektren gelten die gleichen Angaben wie in Abbildung (6.4).

Beim Übergang zur Flüssigkeit verschwinden einige Peaks vollständig, während sich andere wieder zu breiten Strukturen zusammenschließen.

Abbildung (6.5) zeigt einen Ausschnitt des vorherigen Spektrums in einem Frequenzbereich von 800 bis 1000 cm^{-1} . Man erkennt, dass sich an der Mode bei ungefähr 915 cm^{-1} , gemessen in flüssigem THF bei 300 K , mit sinkender Proben­temperatur auf der niederfrequenten Seite eine Schulter manifestiert. In der festen Phase ist eine deutliche Separation dieser Schwingungen zu erkennen. Erniedrigt man die Temperatur weiter, so nimmt der Abstand zwischen diesen beiden Schwingungen weiter zu.

6.1.2 DX-Spektren

Im Folgenden werden Spektren des zyklischen fünfatomigen Ringmoleküls Dioxolan (DX) wiedergegeben. Polarisierte und depolarisierte Spektren wurden von 10 K bis Raumtemperatur mit einer Laserleistung von 200 mW aufgenommen. Ein Übersichtsspektrum wird in Abbildung (6.6) wiedergegeben.

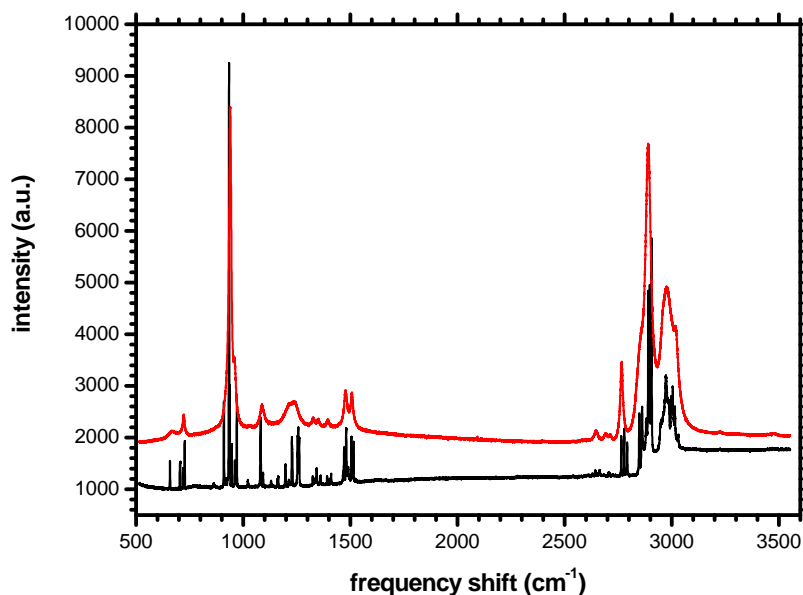


Abb. 6.6: Spektren von reinem DX bei 300 K (obere Kurve) und 20 K (untere Kurve). Zur Übersichtlichkeit wurde das in polarisierter Streuung gemessene Spektrum der höheren Temperatur längs der Intensitätsachse verschoben.

Der Schmelzpunkt von Dioxolan liegt bei 178 K. Wie bei THF teilen sich die Schwingungsmoden in einen nieder- und einen hochfrequenten Anteil auf.

Die hochfrequenten Moden (Abbildungen (6.7) und (6.8)) teilen sich in drei Frequenzbereiche auf, nämlich von 2760 bis 2800 cm^{-1} , von 2840 bis 2930 cm^{-1} und 2930 bis 3050 cm^{-1} . Beim Übergang von der festen zur flüssigen Phase werden die Peaks breiter, bis sie in der Flüssigkeit entweder verschwinden oder mehrere Peaks sich zu breiten Banden zusammenschließen.

Der niederfrequente Bereich (Abbildung (6.9)) erstreckt sich von 650 bis 1550 cm^{-1} . Auch hier besitzt die feste Phase deutlich mehr und vor allem schärfere Peaks als die flüssige Phase.

Abbildung (6.10) zeigt einen Ausschnitt des Frequenzbereichs um 940 cm^{-1} . Kühlt man Dioxolan ab, so verschiebt sich diese Mode bis kurz oberhalb des Schmelzpunktes auf

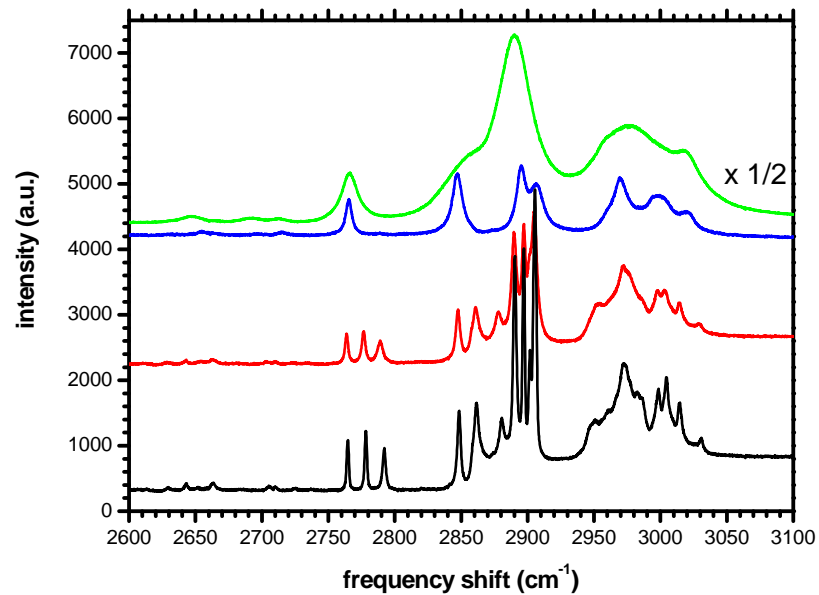


Abb. 6.7: In dieser Abbildung werden die hochfrequenten Schwingungen von flüssigem und festem DX, gemessen in polarisierter Streuung wiedergegeben. Die oberen beiden Spektren entsprechen der flüssigen, die unteren beiden der festen Phase. Die Temperaturen von oben nach unten lauten 300, 170, 100 und 20 K. Die Spektren wurden längs der Intensitätsachse verschoben und gegebenenfalls skaliert.

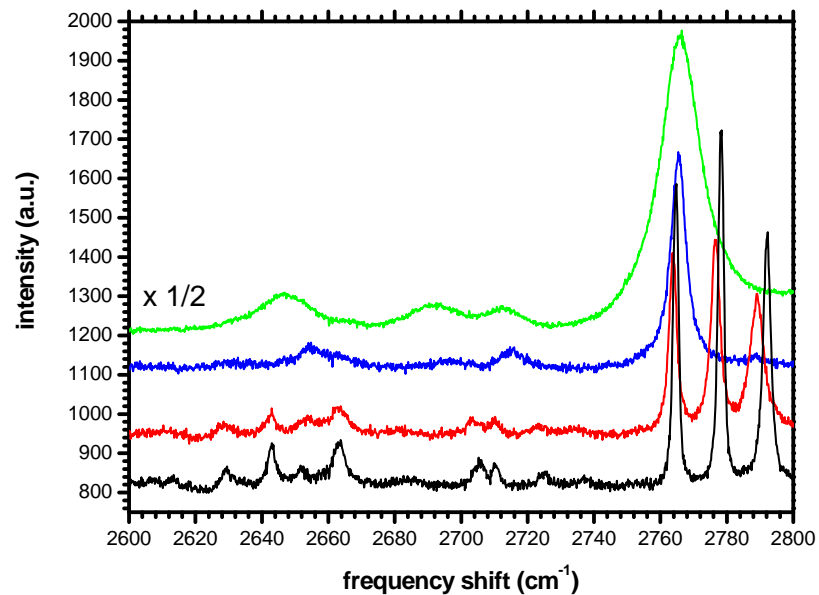


Abb. 6.8: Frequenzausschnitt der hochfrequenten Moden von flüssigem und festem DX. Für die Spektren gelten die gleichen Angaben wie in Abbildung (6.7).

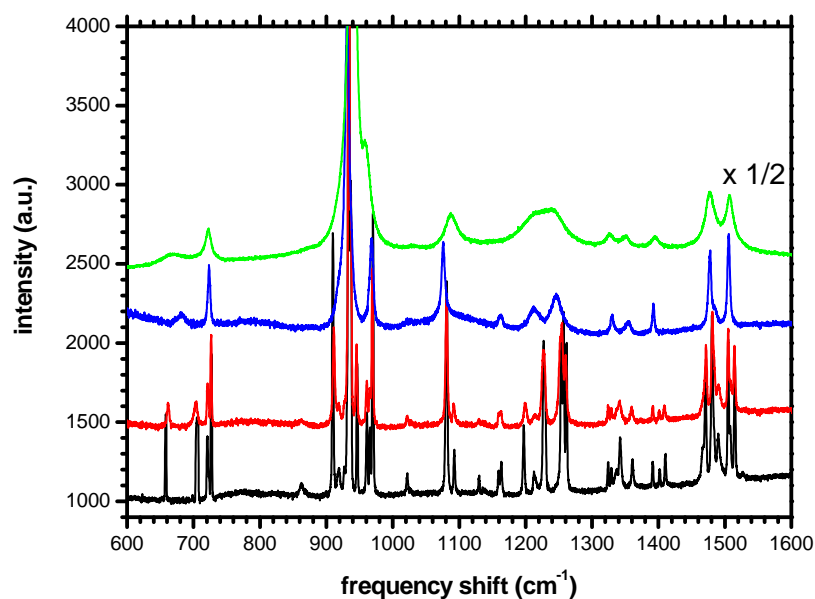


Abb. 6.9: Übersichtsspektrum der niederfrequenten Moden von reinem DX der flüssigen (obere zwei Spektren) und festen (untere zwei Spektren) Phase, gemessen in polarisierter Streuung. Die Temperaturen lauten von oben nach unten 300, 170, 100 und 30 K. Zwecks Übersichtlichkeit sind die Spektren längs der Intensitätsachse verschoben und gegebenenfalls skaliert.

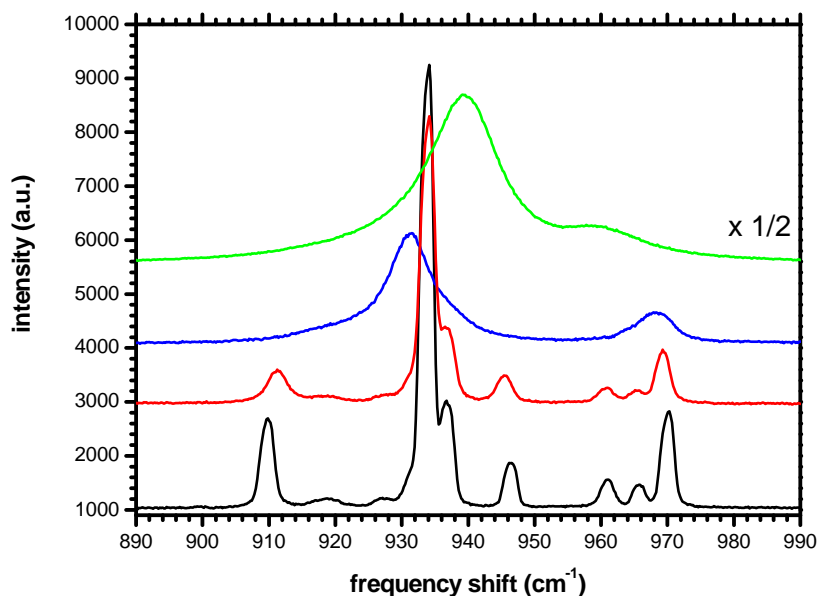


Abb. 6.10: In dieser Abbildung wird ein Ausschnitt des niederfrequenten Frequenzbereichs von reinem DX gezeigt, der die Aufspaltung einer intensitätsstarken Mode von der flüssigen zur festen Phase zeigt. Für die Spektren gelten die gleichen Daten wie in Abbildung (6.9).

etwa 930cm^{-1} . In der festen Phase wird sie schmaler und spaltet schließlich in zwei Moden auf, die bei 20 K bei einer Frequenz von 934cm^{-1} und 937cm^{-1} liegen. Zudem weist die feste Phase noch einige zusätzliche Peaks auf, deren Frequenzen um die hier erwähnten Werte liegen.

6.1.3 CP-Spektren

Zum Schluss werden Spektren des zyklischen fünfatomigen Ringmoleküls Cyclopentan (CP) wiedergegeben. Polarisierte und depolarisierte Spektren wurden von 10 K bis Raumtemperatur mit einer Laserleistung von 200 mW aufgenommen. Der Schmelzpunkt von Cyclopentan liegt bei 180 K. Wie auch bei THF und DX teilen sich die Schwingungsmoden in einen nieder- und einen hochfrequenten Anteil auf (Abbildung (6.11)).

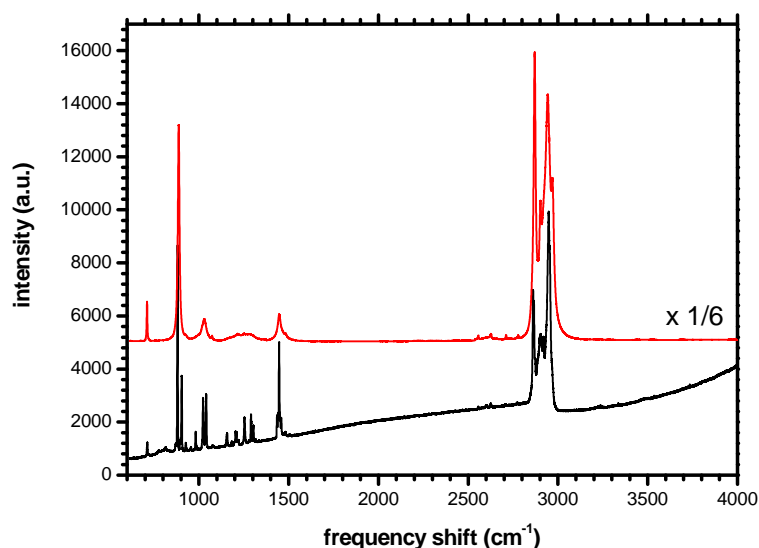


Abb. 6.11: Spektren von reinem CP bei 285 K (obere Kurve) und 52 K (untere Kurve), gemessen in polarisierter Streuung. Zur Übersichtlichkeit wurde das Spektrum der höheren Temperatur längs der Intensitätsachse verschoben und skaliert.

Die hochfrequenten Moden teilen sich in zwei Frequenzbereiche auf, nämlich einen von 2840 bis 3000 cm^{-1} (Abbildung (6.12)) und einen zweiten von 2650 bis 2800 cm^{-1} (Abbildung (6.13)). Dabei ist zu beachten, dass ersterer eine wesentliche geringere Streuintensität aufweist. Beim Übergang von der festen zur flüssigen Phase verschieben sich die Schwingungsfrequenzen leicht und schließen sich teilweise zu breiten Banden zusammen.

Der niederfrequente Bereich (Abbildung (6.14)) erstreckt sich von 700 bis 1350 cm^{-1} . Auch hier besitzt die feste Phase deutlich mehr und vor allem schärfere Peaks.

In dem in Abbildung (6.15) dargestellten Ausschnitt des Frequenzbereichs um 900 cm^{-1} erkennt man sehr gut die Verschiebung und Aufspaltung von Moden beim Abkühlprozess. Eine Mode der Frequenz 887 cm^{-1} verschiebt bis kurz oberhalb des Schmelzpunktes auf etwa 885 cm^{-1} . Gleichzeitig bildet sich eine Asymmetrie auf ihrer hochfrequenten Seite aus. Beim Übergang in die feste Phase verstärkt sich diese Asymmetrie, bis sich die

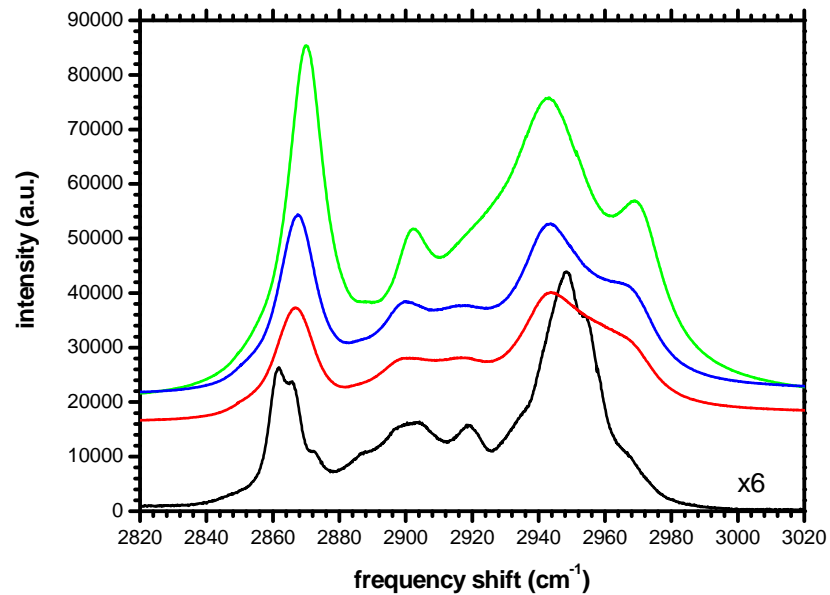


Abb. 6.12: In dieser Abbildung werden die hochfrequenten Schwingungen von flüssigem und festem CP, gemessen in polarisierter Streuung wiedergegeben. Die oberen beiden Spektren entsprechen der flüssigen, die unteren beiden der festen Phase. Die Temperaturen von oben nach unten lauten 285, 160, 140 und 60 K. Zwecks Übersichtlichkeit wurden die Spektren senkrecht zur Intensitätsachse verschoben und gegebenenfalls skaliert.

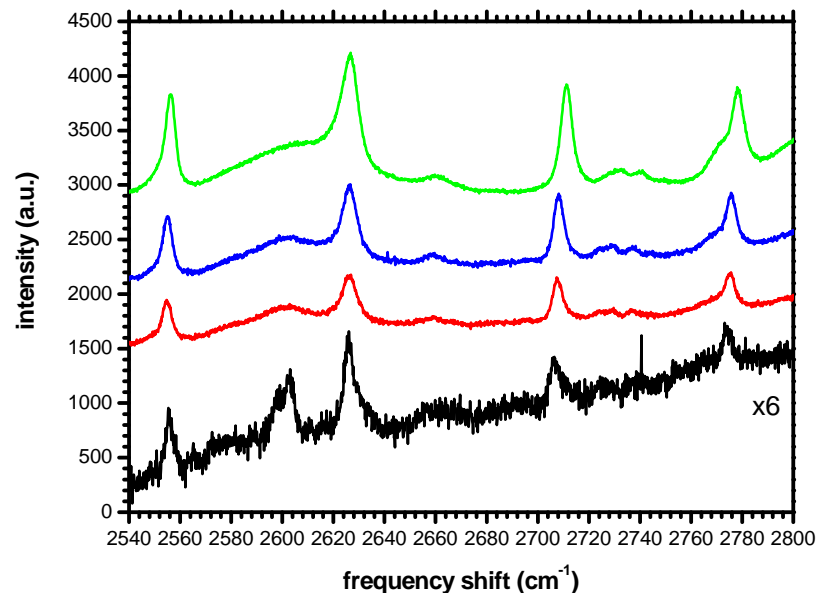


Abb. 6.13: Frequenzausschnitt der hochfrequenten Moden von flüssigem und festem CP. Für die Spektren gelten die gleichen Angaben wie in Abbildung (6.12).

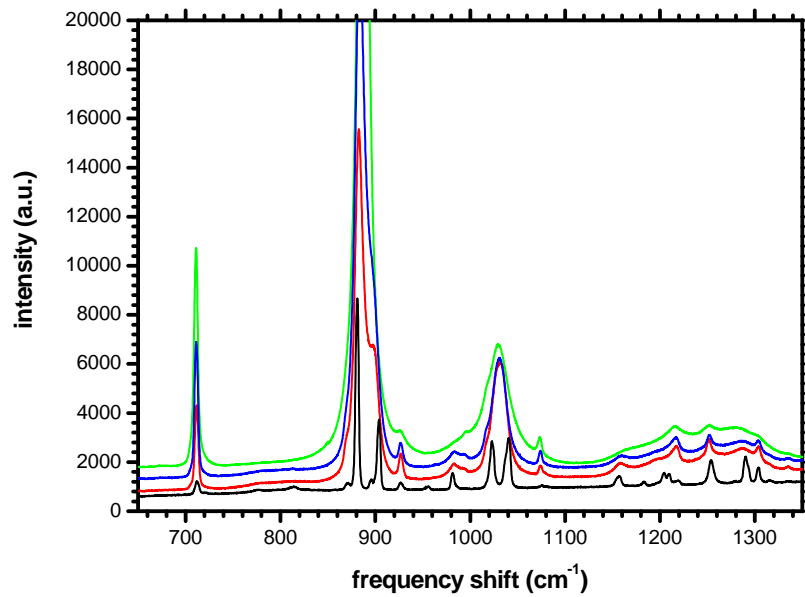


Abb. 6.14: Übersichtsspektrum der niederfrequenten Moden von reinem CP. Die Temperatur der Spektren beträgt von oben nach unten 285, 160, 140 und 60 K. Gemessen wurden diese Spektren ebenfalls in polarisierter Streuung. Zwecks Übersichtlichkeit wurden die Spektren senkrecht zur Intensitätsachse verschoben und gegebenenfalls skaliert.

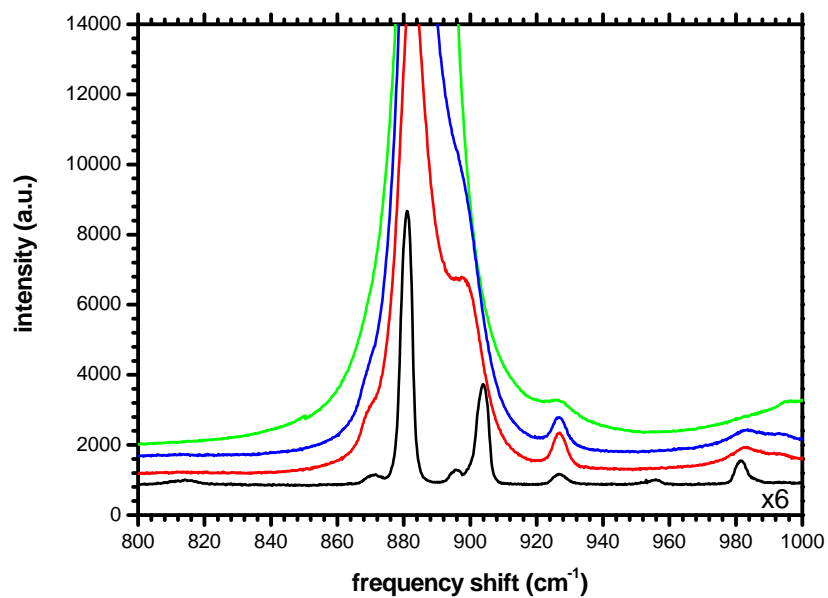


Abb. 6.15: In dieser Abbildung wird nun ein Ausschnitt des niederfrequenten Frequenzbereichs von reinem CP gezeigt. Für die Spektren gelten die gleichen Angaben wie in Abbildung (6.14).

Moden bei ungefähr 100 K aufspalten und bei tieferen Temperaturen weiter voneinander separieren. So kann man die Peakfrequenzen bei 60 K auf die Werte von 881 cm^{-1} und 903 cm^{-1} festlegen. Zu beachten ist weiterhin, dass sich in der festen Phase bei noch tieferen Temperaturen zwei weitere, aber sehr intensitätsschwache Moden bei 871.4 cm^{-1} und 896 cm^{-1} ausbilden, die jeweils als niederfrequente Schulter in der benachbarten höherfrequenten Mode erscheinen.

6.2 Raman-Messungen an flüssigen Mischsystemen

Im diesem Kapitel werden Experimente vorgestellt, die an Gast/Wasser-Mischungen durchgeführt wurden. Dabei wurden Raman-Streuexperimente an THF/Wasser und DX/Wasser-Mischungen aufgenommen. Experimente an CP/Wasser-Mischungen konnten nicht durchgeführt werden, weil CP kein Dipolmoment besitzt und somit in Wasser nicht löslich ist.

Raman-Spektren wurden in polarisierter und depolarisierter Streuung bei einer Laserleistung von 200mW aufgenommen. Die konzentrationsabhängigen Messungen wurden bei Raumtemperatur in einem der Raumluft ausgesetzten Probenhalter, die temperaturabhängigen Messungen in einem temperierbaren Kryostaten unter He-Atmosphäre durchgeführt.

6.2.1 THF/Wasser-Mischungen

Abbildung (6.16) zeigt einen Vergleich eines Spektrums einer flüssigen THF/Wasser-Mischung im Vergleich zu flüssigem THF, wobei beide Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen wurden.

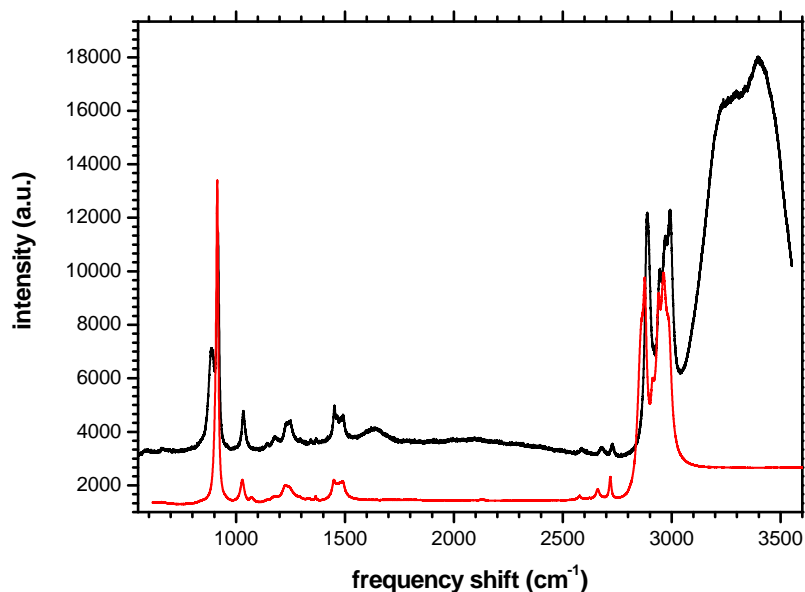


Abb. 6.16: Spektren von reinem THF (untere Kurve) und einer THF/Wasser-Mischung (obere Kurve) der Konzentration 1:17, gemessen in polarisierter Streuung bei Raumtemperatur und zwecks Übersichtlichkeit entlang der Intensitätsachse verschoben.

In einem großen Frequenzbereich überwiegen die Ähnlichkeiten in beiden Spektren. Allerdings treten in den Frequenzbereichen von 850 bis 980 cm^{-1} und 1400 bis 1550 cm^{-1} teils erhebliche Unterschiede auf, die in den zwei Ausschnitten von Abbildung (6.17) wiedergegeben werden.

Man erkennt zum einen eine leichte Verschiebung der Mode von 1027.2 cm^{-1} (reines THF) zu 1034.6 cm^{-1} (Mischung), zum anderen tritt eine neue Mode bei 888.1 cm^{-1} auf der niederfrequenten Seite der ebenfalls leicht frequenzverschobenen Mode von 916.8 cm^{-1} in der Mischung auf, die in reinem flüssigen THF bei 915.7 cm^{-1} liegt. In dem als Ausschnitt dargestellten zweiten Frequenzbereich von 1400 bis 1550 cm^{-1} äußern sich die Unterschiede im Spektrum der Mischung zu dem des Reinstoffes vor allem in der deutlicheren Ausprägung der an dieser Bande beteiligten Moden.

Abbildung (6.18) zeigt einen Ausschnitt des hochfrequenten Frequenzbereiches. Dabei fällt zum einen die uniforme Verschiebung der Moden des THF-Moleküls in der wässrigen Lösung zu höheren Frequenzen auf. Zum anderen gehören sowohl die Moden oberhalb von 3100 cm^{-1} als auch die breite Struktur bei 1650 cm^{-1} zu den Schwingungsbewegungen des H_2O -Moleküls, weswegen sie auch in nur einem der beiden Spektren zu sehen sind.

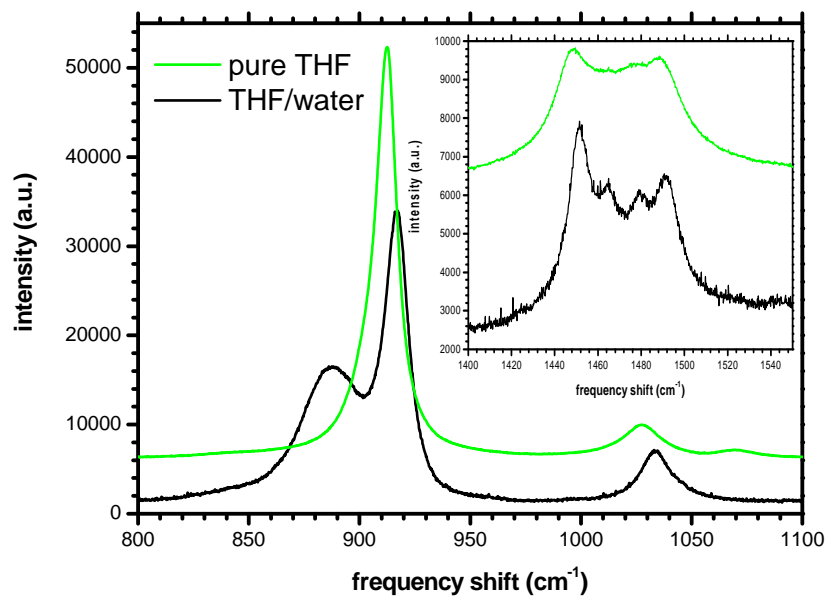


Abb. 6.17: Zwei niederfrequente Ausschnitte des Spektrums von reinem THF und einer THF/Wasser-Mischung. Hierzu gelten die Daten von Abbildung (6.16).

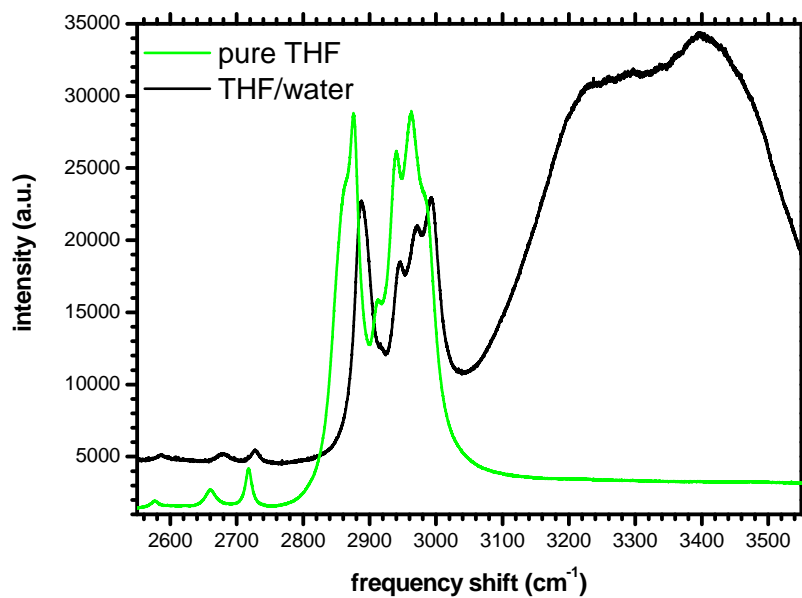


Abb. 6.18: Hochfrequenter Ausschnitt des Spektrums von reinem THF und einer THF/Wasser-Mischung. Hierzu gelten die Daten von Abbildung (6.16).

6.2.2 DX/Wasser-Mischungen

Das Spektrum einer Messung an DX/Wasser-Mischungen zeigt Abbildung (6.19). Die Messbedingungen waren dabei dieselben, unter denen die Raman-Messungen an THF/Wasser-Mischungen durchgeführt wurden.

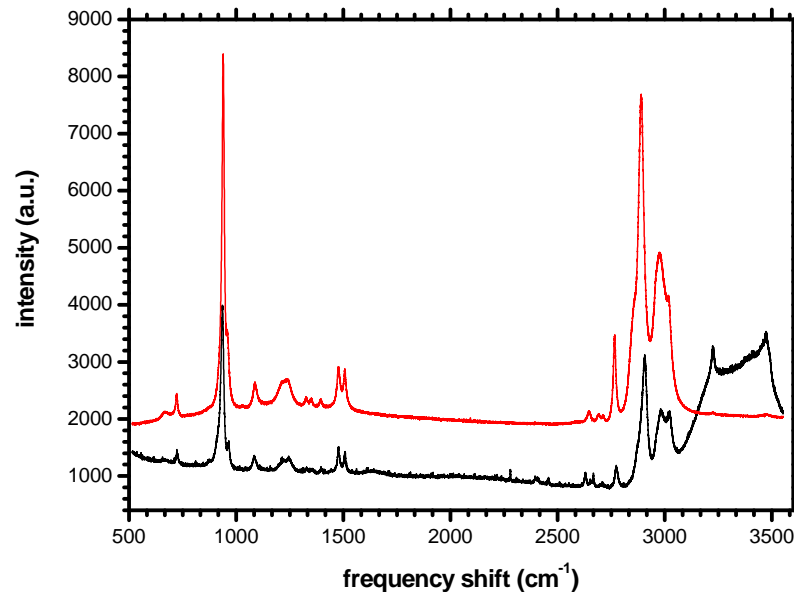


Abb. 6.19: Spektren von reinem DX (obere Kurve) und einer DX/Wasser-Mischung (untere Kurve) der Konzentration 1:17, gemessen in polarisierter Streuung bei Raumtemperatur und zwecks Übersichtlichkeit entlang der Intensitätsachse verschoben.

Weiterhin zeigt Abbildung (6.20) einen Ausschnitt des niederfrequenten Bereichs, die die Beeinflussung der DX-Moden durch die Wasserumgebung aufzeigen sollen. In dem als kleines Bild eingefügten Ausschnitt finden sich in reinem DX drei Moden bei 937.8 cm^{-1} , 959.5 cm^{-1} und 1086.6 cm^{-1} . In der Mischphase können allerdings vier Moden bei 920.3 cm^{-1} , 934.9 cm^{-1} , 964.5 cm^{-1} und 1085.2 cm^{-1} erkannt werden. Diese zusätzliche Mode bei 920.3 cm^{-1} manifestiert sich dabei als niederfrequente Schulter der Mode bei 934.9 cm^{-1} .

Abbildung (6.21) zeigt nun den hochfrequenten Ausschnitt dieses Systems. Auch hier findet eine teils erhebliche Frequenzverschiebung der DX-Moden in der wässrigen Lösung zu höheren Frequenzen statt. Die breite Bande oberhalb von 3100 cm^{-1} kann den Schwingungen der H_2O -Umgebung zugeordnet werden. Allerdings werden die zwei Peaks an den beiden Enden dieser breiten Struktur von dem DX-Molekül verursacht. Be-

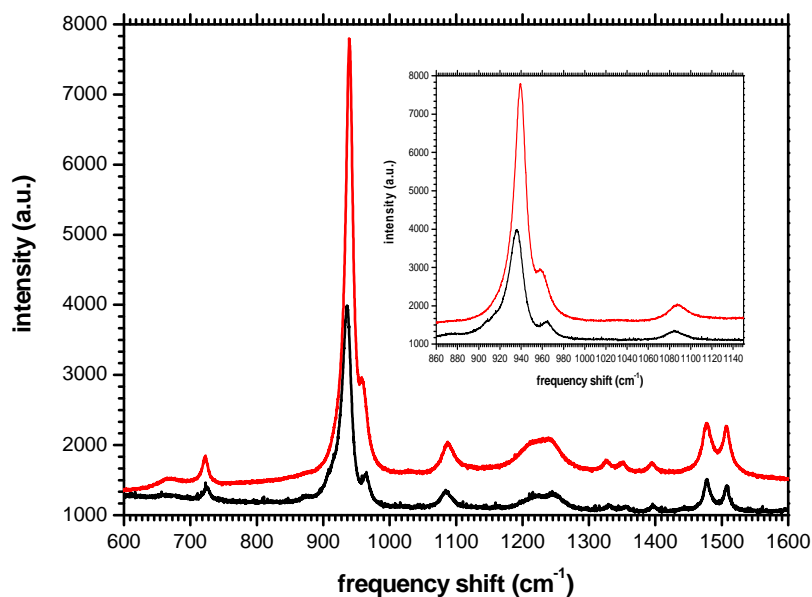


Abb. 6.20: Niederfrequentes Spektrum von reinem DX (oberes Spektrum) und einer DX/Wasser-Mischung der molaren Konzentration 1:17 (unteres Spektrum), gemessen bei Raumtemperatur und polarisierter Streuung. Zwecks besserer Übersichtlichkeit wurden die Spektren längs der Intensitätsachse verschoben.

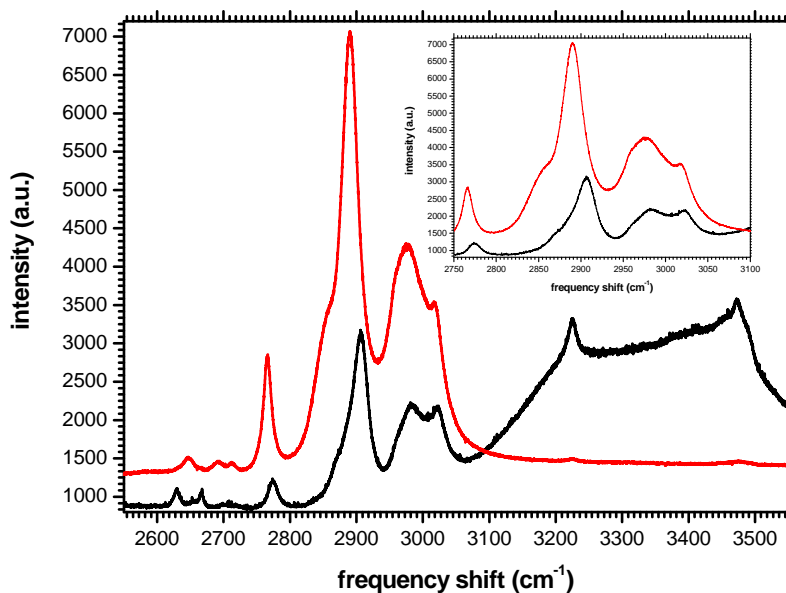


Abb. 6.21: Hochfrequentes Spektrum von reinem DX (oberes Spektrum) und einer DX/Wasser-Mischung der molaren Konzentration von 1:17 (unteres Spektrum), gemessen in polarisierter Streuung bei Raumtemperatur und zur besseren Übersichtlichkeit längs der Intensitätsachse verschoben.

trachtet man das Spektrum des Reinstoffes, so kann man darin zwei kleine Erhöhungen an diesen beiden Frequenzen erkennen. Die Wasserumgebung sorgt dabei für eine Verstärkung dieser beiden DX-Moden, so dass sie aus der breiten Bande des Wassers herausragen.

6.2.3 Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der niederfrequenten Schwingungsmoden in wässrigen Systemen

In diesem Kapitel werden die beobachtbaren Frequenzverschiebungen sowie die z.T. auftretenden Modenaufspaltungen der niederfrequenten Schwingungsmoden von THF/Wasser und DX/Wasser-Mischungen um 900cm^{-1} (siehe dazu Abbildung (6.17) und (6.20)) sowohl konzentrations- als auch temperaturabhängig untersucht, um nähere Informationen über das Verhalten dieser Schwingungsmoden zu erhalten.

So zeigt Abbildung (6.22) Spektren verschiedener THF/Wasser-Konzentrationen, gemessen in polarisierter Streuung bei einer Laserleistung von 200 mW. Man erkennt darin deutlich die Manifestation einer niederfrequenten Schulter bei der Zugabe von Wasser in das flüssige reine THF. Erhöht man die Wasser-Konzentration weiter, so bildet sich diese Schulter deutlicher aus und ist unterhalb der molaren THF-Konzentration¹ von 0.16 als eigenständiger Peak zu erkennen. Bei noch weiterer Erniedrigung der THF-Konzentration separieren beide nun deutlich getrennte Peaks weiter voneinander.

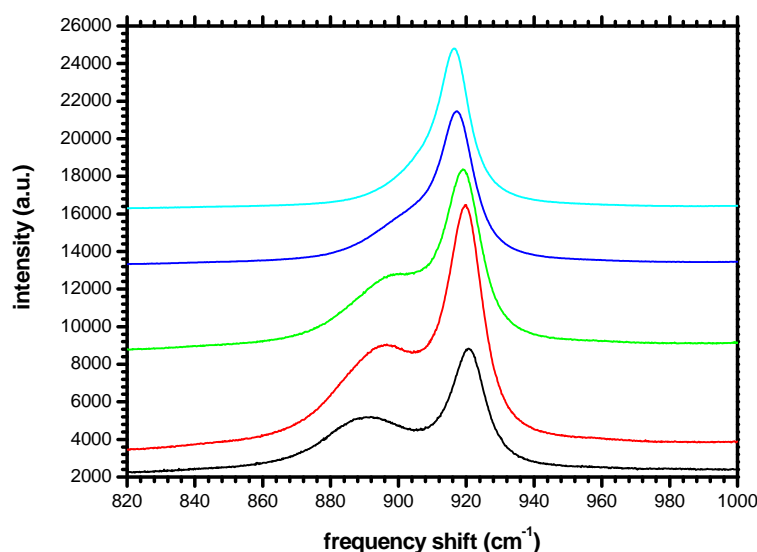


Abb. 6.22: Verschiedene THF/Wasser-Konzentrationen gemessen bei Raumtemperatur in polarisierter Streuung, wobei aufgrund der Übersichtlichkeit die Spektren parallel zur Intensitätsachse verschoben wurden. Die molare THF-Konzentration beträgt von oben nach unten 1 (reines THF), 0.841, 0.456, 0.182, 0.084 und 0.012.

Die Abbildungen (6.23) und (6.24) zeigen nun im Detail die Schwingungsfrequenz und

¹Dies bedeutet, dass die Molzahl von THF durch die Summe der Molzahlen von Wasser und THF dividiert wird.

Halbwertsbreite dieser zwei THF-Moden in Abhängigkeit von der molaren Konzentration.

Wie man diesen Abbildungen entnehmen kann, steigt die Frequenz der intensitätsstärksten niederfrequenten THF-Mode, die sich bei der molaren THF-Konzentration von 1 (reines THF) bei 916.4 cm^{-1} befindet² bei der Zugabe von Wasser (molare THF-Konzentration von 0.941) auf 916.5 cm^{-1} . Bei einer weiteren Abnahme der molaren THF-Konzentration nimmt die Frequenz dieser Mode weiterhin leicht zu, bis sie unterhalb einer Konzentration von 0.2 steiler ansteigt. Die Halbwertsbreite bleibt ungefähr konstant, allein ein leichter Anstieg ist mit abnehmender THF-Konzentration zu erkennen.

Die Frequenz der zweiten, als niederfrequente Schulter erkennbaren Mode, die bei der Zugabe von Wasser sich deutlicher ausprägt (siehe dazu Abbildung (6.22)), nimmt linear mit abnehmender THF-Konzentration ab, was zu einer Separation der beiden Moden führt. Unterhalb der molaren Konzentration von 0.2 ist ein steilerer Abfall zu verzeichnen. Die Halbwertsbreite dieser Mode nimmt mit abnehmender THF-Konzentration kontinuierlich zu.

Des Weiteren wurde auch die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Moden untersucht, wovon entsprechende Spektren in Abbildung (6.25) wiedergegeben werden.

In Abhängigkeit von der Temperatur steigt die Frequenz der intensitätsstarken THF-Mode (Abbildung (6.26)) von 916.5 bei 295 K auf 917 cm^{-1} bei 265 K . Bei weiterer Unterkühlung sinkt die Frequenz dieser THF-Schwingung auf 916.6 cm^{-1} bei 260 K ab, da um diese Temperatur der Clathrierungsprozess einsetzt und somit sich die Tendenz der Verschiebung der Peaklage zu höheren Frequenzwerten ändert. Die Halbwertsbreite dieser Schwingung bleibt über den gemessenen Temperaturbereich in etwa gleich, erst bei Einsetzen des Clathrierungsprozesses wird die Mode etwas schärfer.

Die Temperaturabhängigkeit der Frequenz der zu dieser Mode gehörenden zweiten abgespalteten Mode zeigt Abbildung (6.27). Zuerst nimmt ihre Frequenz mit sinkender Temperatur von 887.7 bei 295 K auf 885.5 cm^{-1} bei 265 K ab. Bei der tiefsten gemessenen Temperatur von $T = 260\text{ K}$ steigt die Frequenz dieser Mode auf 888.4 cm^{-1} rapide an, wobei dies, analog zur Beschreibung des Temperaturverlaufs der benachbarten Mode, auf den beginnenden Clathrierungsprozess zurückzuführen ist. Wie später ausführlicher gezeigt wird, verschwindet diese zweite niederfrequenter Mode im Clathrat bei hohen Temperaturen.

²Dabei wird im Folgenden angenommen, dass die in der wässrigen Phase auftretende Schulter bereits in der reinen Flüssigkeit vorhanden ist und deshalb die gemessene Bande mit zwei Lorentz-Funktionen gefittet werden kann.

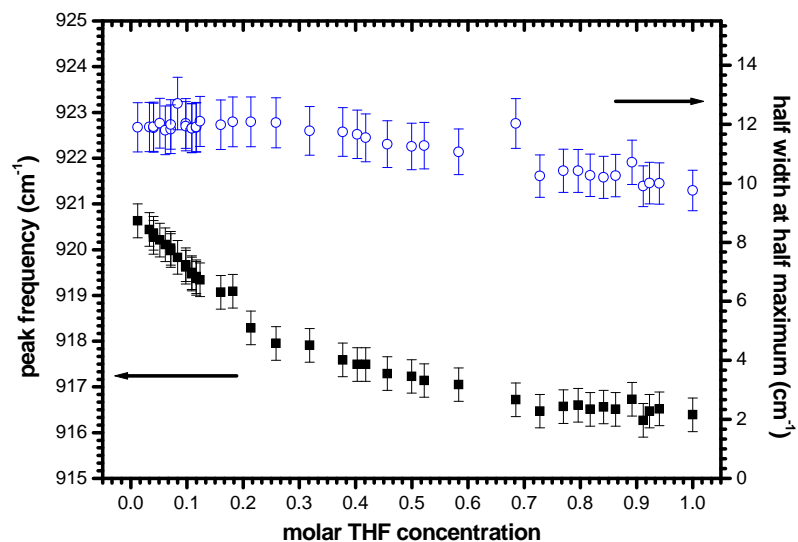


Abb. 6.23: Konzentrationsabhängigkeit der Frequenz und Halbwertsbreite der THF-Mode bei 916 cm^{-1} .

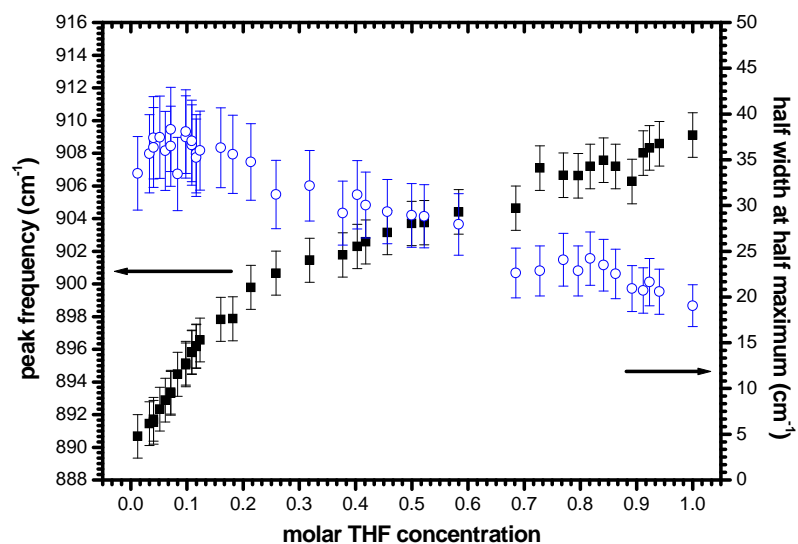


Abb. 6.24: Konzentrationsabhängigkeit der Frequenz und Halbwertsbreite der in der wässrigen Phase auftretenden Schulter der THF-Mode bei 916 cm^{-1} .

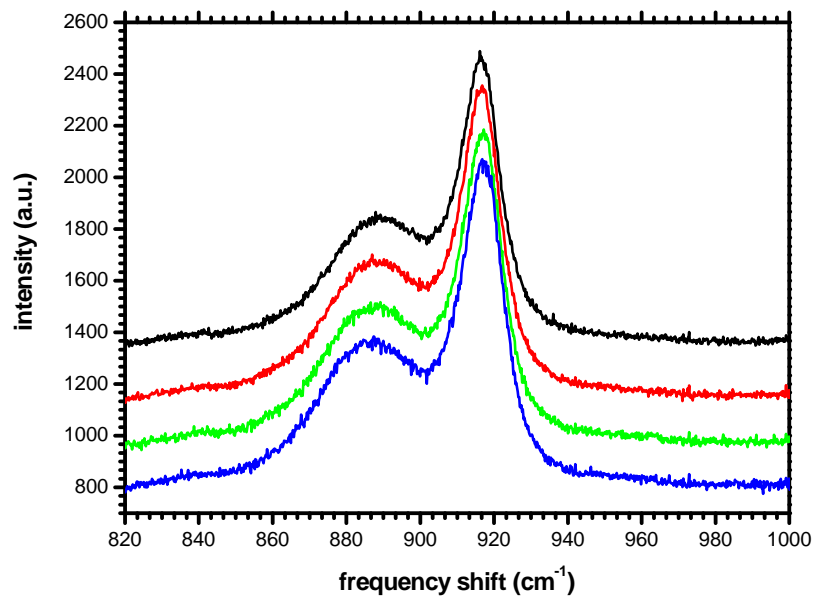


Abb. 6.25: Temperaturabhängigkeit eines niederfrequenten Ausschnittes des Spektrums einer THF/Wasser-Mischung der Konzentration von 1:17. Gemessen wurde in polarisierter Streuung und einer Laserleistung von 200 mW. Die Temperatur der Spektren beträgt von oben nach unten 195, 185, 175 und 265 K.

Ihre Halbwertsbreite bleibt im untersuchten Temperaturbereich nahezu konstant, allein bei $T = 260 \text{ K}$ nimmt diese schlagartig um 7 cm^{-1} zu, was ebenso auf den einsetzenden Clathrierungsprozess zurückzuführen ist.

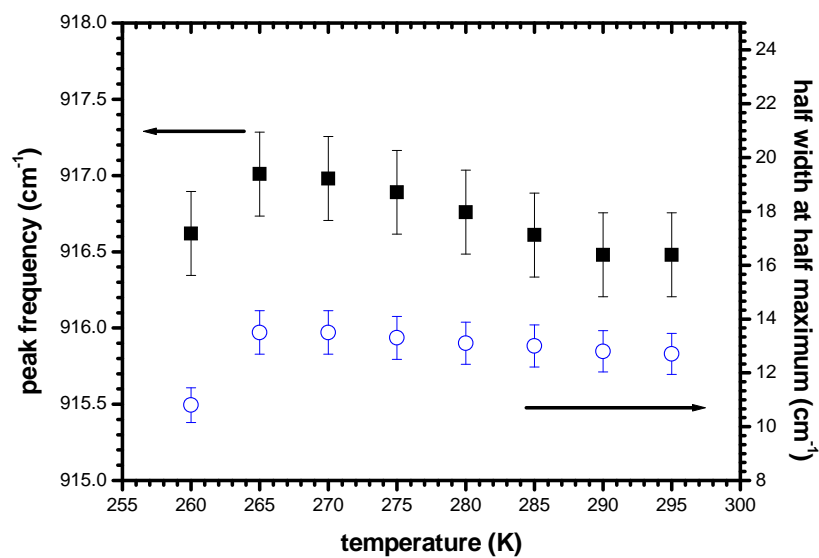


Abb. 6.26: Temperaturabhängigkeit der Frequenz und Halbwertsbreite der intensivsten niederfrequenten THF-Mode einer THF/Wasser-Mischung der molaren THF-Konzentration von 1:17.

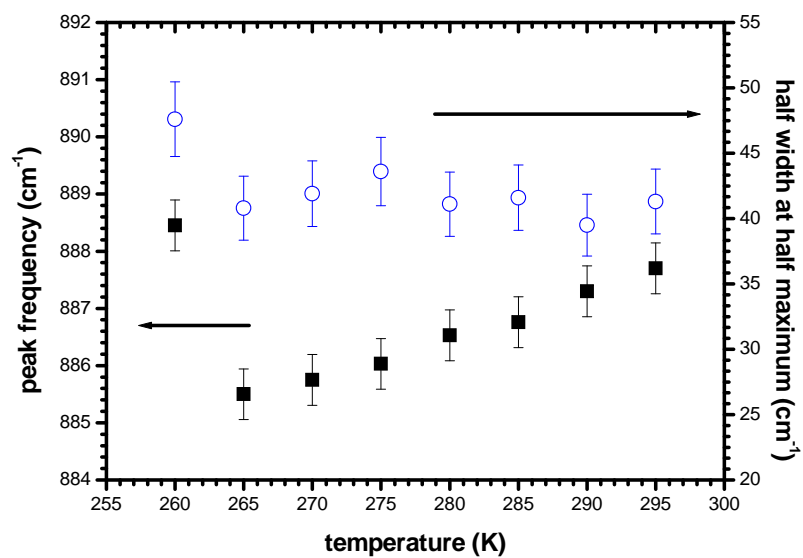


Abb. 6.27: Temperaturabhängigkeit der Frequenz und Halbwertsbreite der abgespaltenen niederfrequenten THF-Mode einer THF/Wasser-Mischung der molaren THF-Konzentration von 1:17.

Im Weiteren wurden auch bei DX/Wasser-Mischungen konzentrationsabhängige Messungen durchgeführt. Einen Ausschnitt des niederfrequenten Frequenzbereichs gibt Abbildung (6.28) wieder.

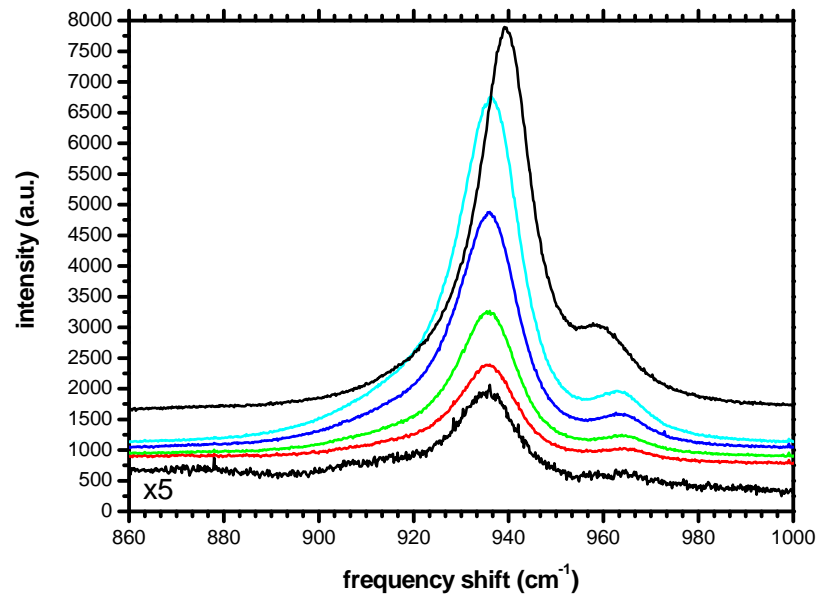


Abb. 6.28: Verschiedene DX/Wasser-Konzentrationen, gemessen bei Raumtemperatur in polarisierter Streuung, wobei aufgrund der Übersichtlichkeit die Spektren parallel zur Intensitätsachse verschoben wurden. Die molare DX-Konzentration beträgt von oben nach unten 1 (reines DX), 0.58, 0.351, 0.219, 0.112 und 0.019.

Dabei sinken die Frequenzen der in diesem Bereich intensitätsstärksten Mode und ihrer niederfrequenten Schulter von 936.2 cm^{-1} (921.3 cm^{-1}) bei einer Konzentration von 0.58 auf 935.4 cm^{-1} (914.2 cm^{-1}) bei einer Konzentration von 0.02. Die Schwingungsfrequenzen und Halbwertsbreiten dieser Moden werden in den Abbildungen (6.29) und (6.30) wiedergegeben. Auffallend dabei ist, dass die Frequenz der Schulter erst ab einer Konzentration von 0.2 spürbar abknickt. Dabei bleiben die Halbwertsbreiten ungefähr konstant. Allerdings kann diese Schulter ab einer Konzentration von ungefähr 0.15 aufgrund der geringen Streuintensität nur sehr schlecht erkannt und demgemäß auch angefitet werden, woraus ein hoher Fitfehler resultiert, der zu einer großen Streuung der gefitteten Schwingungsfrequenzen führt. Die Frequenz der hochfrequenten intensitätsstarken Mode steigt mit abnehmender Konzentration um ungefähr 1.2 cm^{-1} .

Ändert man die Temperatur der DX/Wasser-Mischungen, so ändert sich an den hier betrachteten Moden kaum etwas. Die Peakfrequenzen der zwei Moden, deren Konzentrationsabhängigkeit zuvor betrachtet wurde, werden in Abbildung (6.31) aufgetragen. Man

sieht, dass in Abhängigkeit von der Temperatur keine signifikante Änderung der Schwingungsfrequenzen auftritt. Allein bei der niedrigsten Temperatur von 260 K, bei der der Clathrierungsprozess bereits eingesetzt hat, ist die als Schulter auftretende zusätzliche Mode nicht mehr zu erkennen und die Frequenz der intensitätsstarken Mode verschiebt sich um fast $+4\text{ cm}^{-1}$.

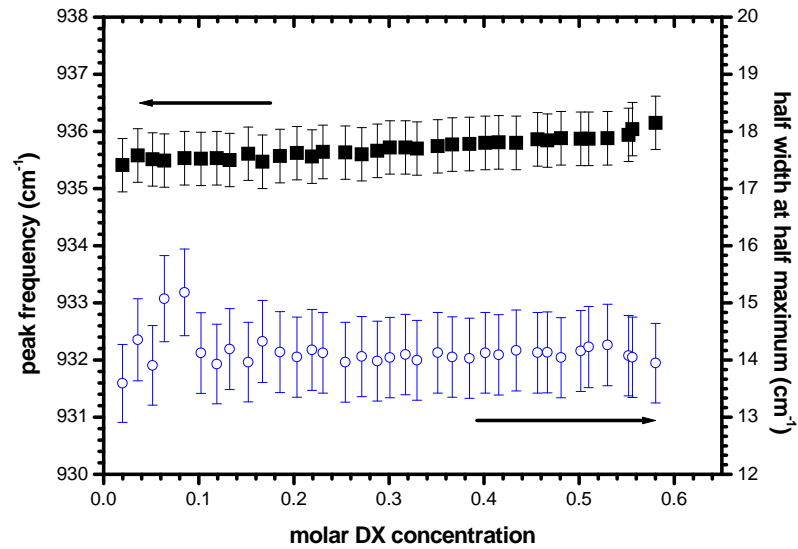


Abb. 6.29: Konzentrationsabhängigkeit der intensitätsstarken niederfrequenten Mode von DX/Wasser-Mischungen. Gemessen wurde in polarisierter Streuung bei einer Laserleistung von 200 mW.

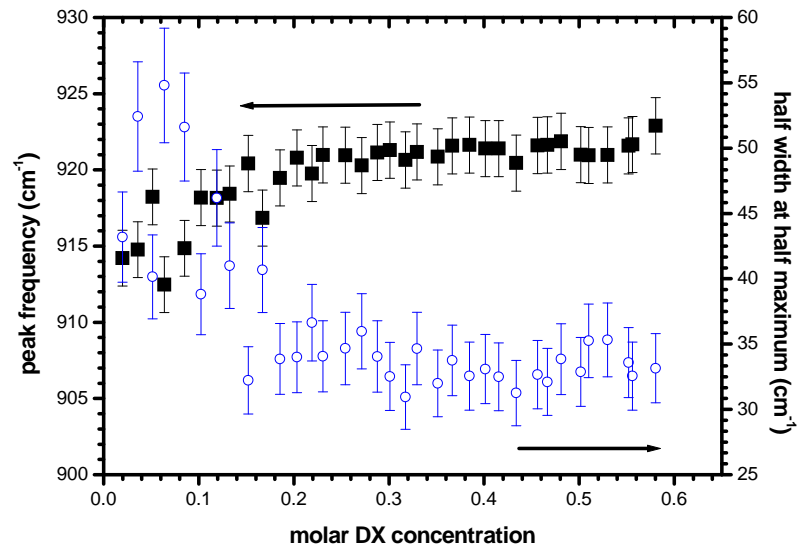


Abb. 6.30: Konzentrationsabhängigkeit der niederfrequenten Schulter der intensitätsstarken niederfrequenten Mode von DX/Wasser-Mischungen. Gemessen wurde in polarisierter Streuung bei einer Laserleistung von 200 mW.

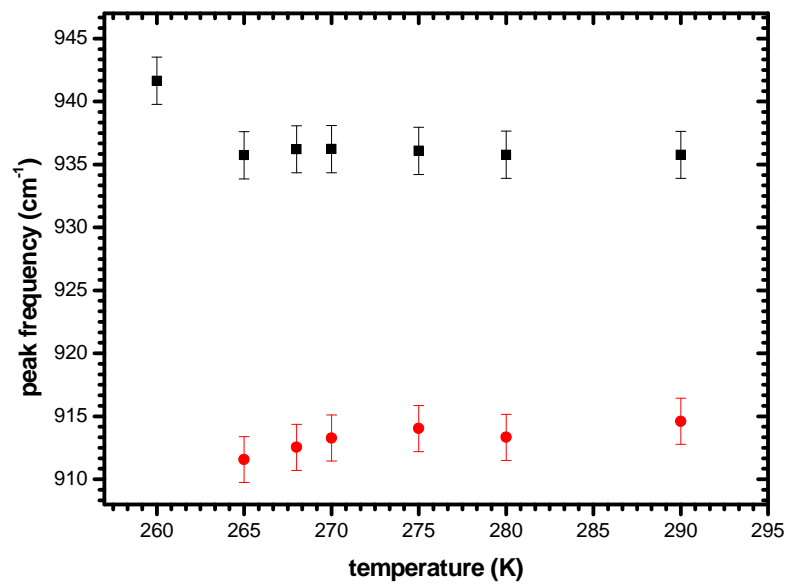


Abb. 6.31: Temperaturabhängigkeit der intensitätsstarken niederfrequenten Mode (Rechtecke) sowie ihrer Schulter (Kreise) einer DX/Wasser-Mischung der molaren Konzentration 1:17. Gemessen wurde in polarisierter Streuung bei einer Laserleistung von 200 mW.

6.2.4 Vergleich von polarisierten und depolarisierten Streuspektren

Da ein kleiner Bereich des niederfrequenten Spektrums beider Mischsysteme interessante Eigenschaften, wie Frequenzverschiebung von Moden und die Ausbildung von Schultern zeigte, wurden Messungen sowohl in polarisierter als auch in depolarisierter Streugeometrie dieses Ausschnittes an den flüssigen Systemen THF, THF/Wasser, DX und DX/Wasser bei Raumtemperatur mit einer Laserleistung von 200 mW aufgenommen, die im Folgenden wiedergegeben werden. Zur Vollständigkeit werden auch Spektren von reinem flüssigen CP gezeigt, um so besser diese Systeme miteinander vergleichen zu können.

Abbildungen (6.32) und (6.33) zeigen diesen Frequenzausschnitt für flüssiges THF und einer THF/Wasser-Mischung der Konzentration von 1:17 bei Raumtemperatur. Es fällt auf, dass die Mode von flüssigem THF in depolarisierter Streugeometrie wesentlich breiter ist. Das Depolarisationsverhältnis der hier gezeigten THF-Moden liegt zwischen 0.03 und 0.05.

Betrachtet man statt dessen die Polarisationsabhängigkeit der entsprechenden Moden bei DX, so zeigt sich folgendes Bild. Im in den Abbildungen (6.34) und (6.35) wiedergegebenen Ausschnitt sind bei reinem DX als auch in DX/Wasser-Mischungen drei Peaks zu erkennen, wobei sich der dritte nur als niederfrequente Schulter der Mode bei 934.9 cm^{-1} manifestiert und vor allem nur in depolarisierter Streugeometrie deutlich zu erkennen ist. Die Depolarisationsverhältnisse dieser drei Peaks liegen im Bereich von 0.06 bis 0.12 für die zwei niederfrequenten Moden und zwischen 0.34 und 0.37 hingegen für die dritte Mode mit der höchsten Frequenz.

Zusätzlich wird in Abbildung (6.36) die gleiche Polarisationsanalyse an flüssigem CP gezeigt. Man sieht hier, dass neben dem intensitätsstärksten Peak bei 890 cm^{-1} zwei weitere Peaks rechts und links davon existieren.

Zur besseren Orientierung sind die Frequenzdaten der verschiedenen Abbildungen (6.32) bis (6.35) in Tabelle (6.1) zusammengefasst.

In dieser Tabelle wurde flüssiges THF zudem zweimal gefittet. Zum einen wurde die intensitätsstarke Schwingung bei 915.8 cm^{-1} als eine, zum anderen als aus zwei Lorentz-Funktionen bestehender Peak gefittet, da auch in der reinen Phase im polarisierten Spektrum eine niederfrequente Schulter vorhanden zu sein scheint. Im depolarisierten Spektrum setzt sich diese Mode offensichtlich aus drei Einzelmoden zusammen.

Weiterhin werden die Schwingungsfrequenzen dieser THF-Mode sowie ihrer Schulter für drei THF/Wasser-Mischungen unterschiedlicher Konzentration angegeben, die die in den Abbildungen (6.23) und (6.24) bereits beschriebene Tendenz widerspiegeln und

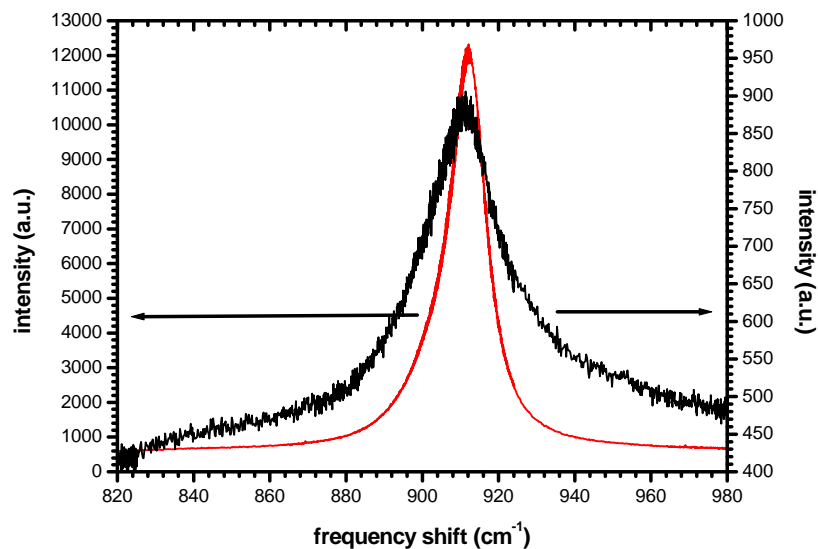


Abb. 6.32: Polarisationsabhängigkeit der THF-Mode bei 915.8 cm^{-1} in flüssigem THF bei Raumtemperatur.

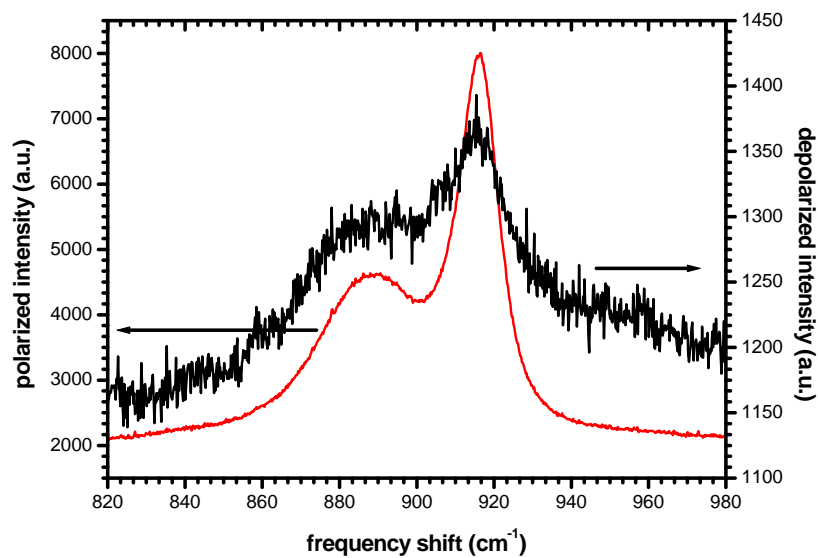


Abb. 6.33: Polarisationsabhängigkeit der THF-Mode bei 916.1 cm^{-1} und ihrem niederfrequenten Pendant bei 887.7 cm^{-1} in einer THF/Wasser-Mischung der molaren Konzentration von 0.055 THF bei Raumtemperatur.

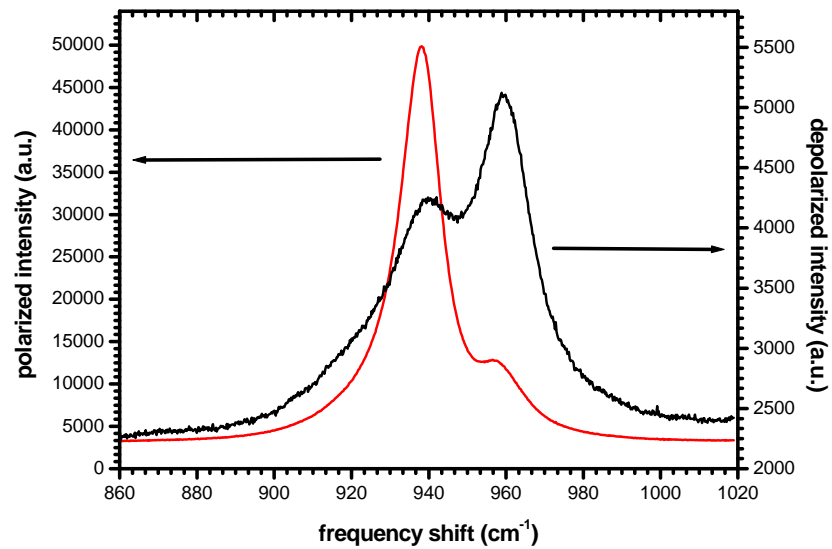


Abb. 6.34: Polarisationsabhängigkeit der Spektren von reinem DX um 950cm^{-1} .

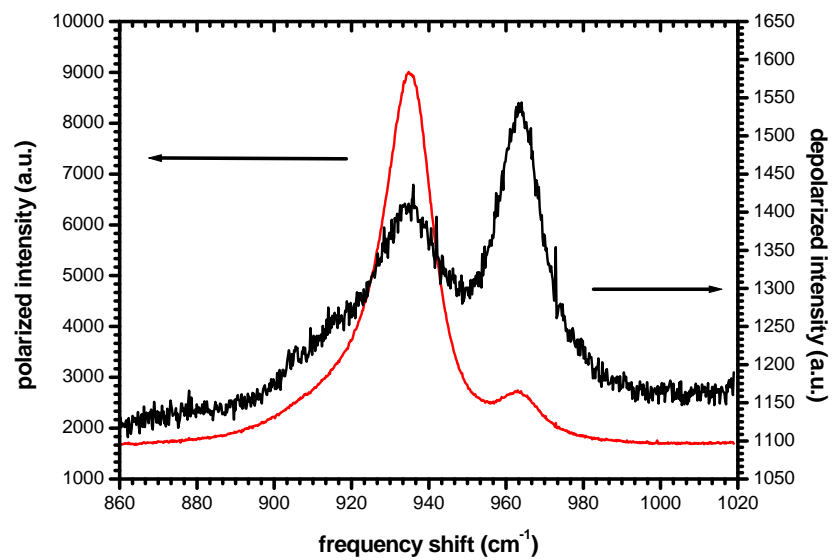


Abb. 6.35: Polarisationsabhängigkeit der Spektren einer DX/Wasser-Mischung der molaren Konzentration von 0.055 DX, gemessen bei Raumtemperatur um 950cm^{-1} .

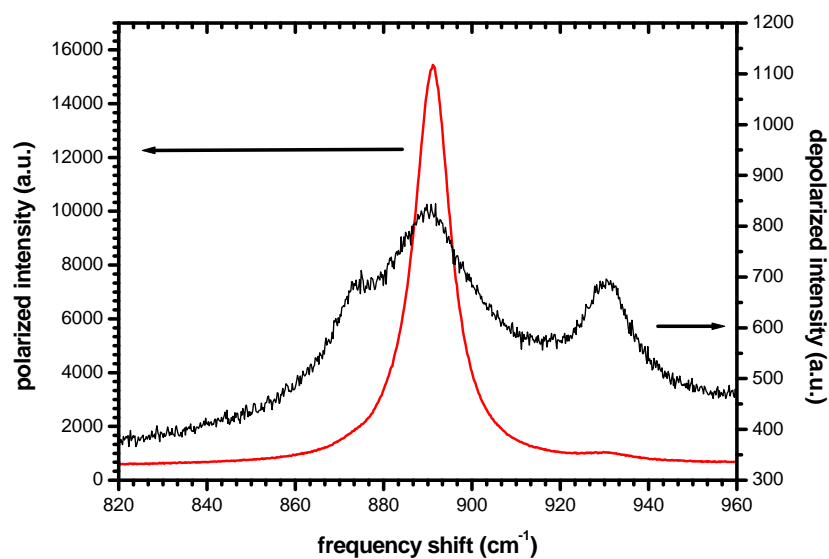


Abb. 6.36: Polarisationsabhängigkeit der CP-Mode bei 887.2 cm^{-1} . Gemessen wurde dabei reines flüssiges CP bei Raumtemperatur.

diese in quantitative Werte fassen. Angegeben wurden in der Tabelle molare THF-Konzentrationen. Dabei entspricht die molare Konzentration von 0.55 dem stöchiometrischen Verhältnis 1:17, bei dem im Hydrat alle großen Käfige besetzt werden würden.

	Frequenz pol. (cm^{-1})	HWHM pol. (cm^{-1})	Frequenz dep. (cm^{-1})	HWHM dep. (cm^{-1})	dep.ratio
reines THF	915.7	12.6	915.6 934.9	22.1 57	
	916.5 909.1	9.8 19.0	914.5 908.2	19.2 28	0.07 0.13
THF/Wasser 0.012 mol. THF Konz.	887.7 916.1	35.4 12.0	883.7 915.6	34.1 29.1	0.28 0.17
THF/Wasser 0.55 mol. THF Konz.	891.7 921	25.6 11.0	890.8 921.8	25.1 30.1	0.32 0.2
THF/Wasser 0.1 mol. THF Konz.	895 920.3	37.1 11.8	894.5 920.4	29.5 24.2	0.2 0.12
THF/Wasser 0.84 mol. THF Konz.	906.5 917.0	24.4 10.4	914.5	29.4	0.07
reines DX	937.8 959.5	14.5 9	938.7 960.1	31.1 15.6	0.08 0.38
DX/Wasser	920.3 934.9 964.7	34.6 14.0 10.1	914.0 934.5 963.7	18.4 21.9 14.7	0.3 0.15 0.55
reines CP	891 927.8	10.1 18.2	872.9 890.1 930.6	8 28.1 17.6	0.05 0.66

Tab. 6.1: Vergleich der Frequenzen der intensitätsstarken niederfrequenten Mode bei verschiedenen Gästen und unterschiedlicher Polarisierung.

6.3 Schwingungsmoden im Clathrat

Nachdem die Schwingungen der reinen Gäste und der Gast/Wasser-Mischungen in den beiden vorherigen Abschnitten eingehend dargestellt wurden, sollen nun die Schwingungsmoden dieser Moleküle im Clathrat untersucht werden. In den Messungen wurden neben der Temperatur auch die Konzentration des Gastmoleküls variiert. Zudem sind die Messungen teils in polarisierter bzw. depolarisierter Streuung aufgenommen worden, die Laserleistung betrug bei allen Messungen 100 mW. Bei den Spektren von THF- und DX-Clathrat handelt es sich um Einkristallmessungen, deren Herstellung in Abschnitt (5.8) beschrieben wurde. Sowohl die Messungen an CP-Clathrat als auch die von der Gastkonzentration abhängigen Messungen wurden an polykristallinem Clathrat durchgeführt.

6.3.1 Tetrahydrofuran - Clathrat

Die im Folgenden dargestellten temperaturabhängigen Messungen wurden an einem THF-Clathrat Einkristall durchgeführt. Das Übersichtsspektrum in Abbildung (6.37) zeigt, dass die Molekülschwingungen sich, wie auch bei reinem THF, in einen nieder- und einen hochfrequenten Bereich aufteilen.

Abbildung (6.38) zeigt einen Ausschnitt des niederfrequenten Frequenzbereichs von THF-Hydrat bei verschiedenen Temperaturen. Wie auch schon bei den Raman-Messungen an reinem THF (siehe Abschnitt (6.1.1)) werden bei tieferen Temperaturen die Peaks schärfer und separieren sich aus breiten Banden. Interessant ist auch hier die THF-Mode um 915 cm^{-1} , die unterhalb einer Temperatur von 100 K aufspaltet. Diese Aufspaltung ist in Abbildung (6.39) als Ausschnitt von Abbildung (6.38) noch einmal deutlicher dargestellt.

Abbildung (6.40) zeigt weiterhin einen Frequenzausschnitt um die aufgespaltene Mode bei $T = 10\text{ K}$ und 150 K , gemessen in polarisierter und depolarisierter Streugeometrie. Das Depolarisationsverhältnis liegt für den Einzelpeak bei ungefähr 0.34, für den Doppelpeak bei ungefähr 0.38 bzw. 0.37. Dabei war bei allen weiteren Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Probenorientierungen das Depolarisationsverhältnis für den höherfrequenten Peak immer leicht geringer und lag um die für diese beiden Temperaturen angegebenen Werte.

Eine Variation der Peakposition bei Drehung der Probe als auch eine Variation des Intensitätsverhältnisses beider Tieftemperaturpeaks kann nicht nachgewiesen werden. Innerhalb der Fehlertoleranzen ändern sich die Peakfrequenzen in Abhängigkeit des Probenwinkels somit nicht.

Die Abbildungen (6.41) und (6.42) zeigen Frequenz und Halbwertsbreite der Mode bei 915 cm^{-1} an, die bei sinkender Temperatur aufspaltet. Gemessen wurde wieder an einem

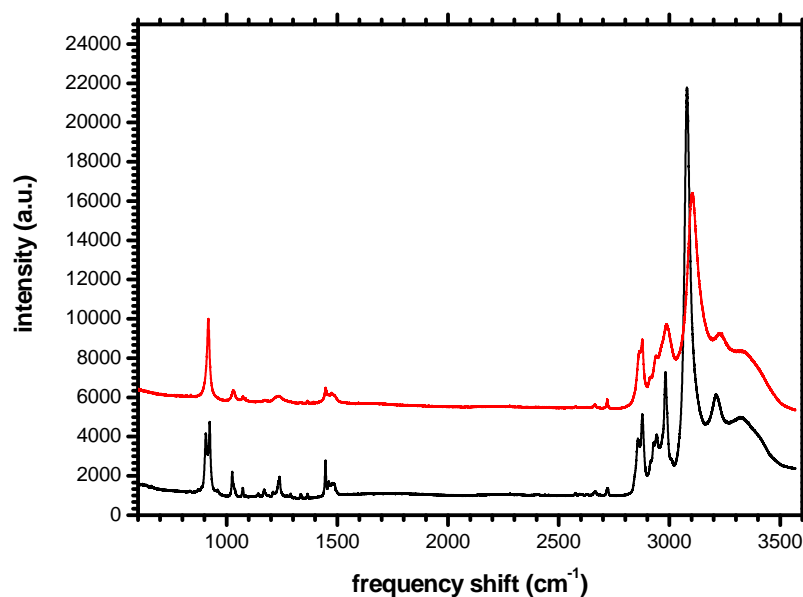


Abb. 6.37: Übersichtsspektrum von THF-Clathrat bei 150 K (obere Kurve) und 50 K (untere Kurve). Gemessen wurde in polarisierter Streuung und zwecks Übersichtlichkeit wurden die Spektren längs der Intensitätsachse verschoben.

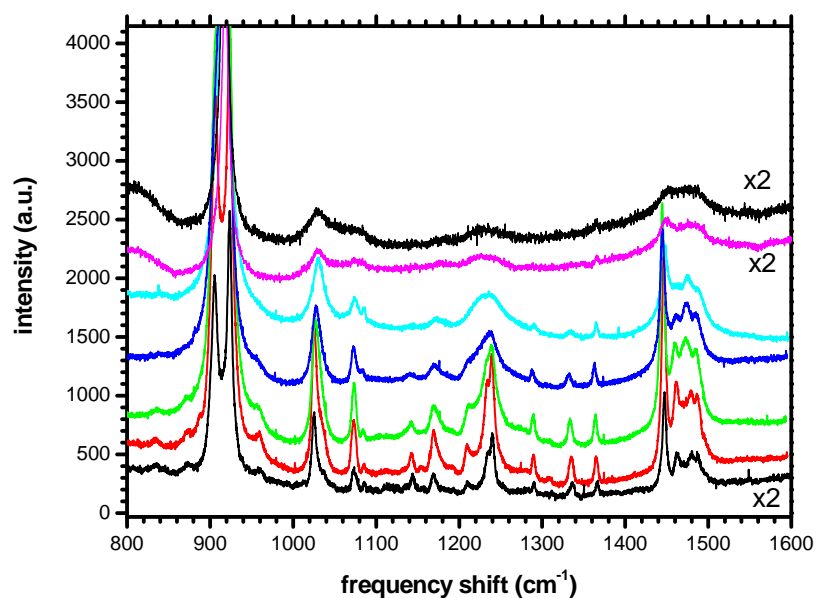


Abb. 6.38: In dieser Abbildung werden die niederfrequenten THF-Clathratmoden wiedergegeben. Gemessen wurde in polarisierter Streuung und die Temperaturen betragen von oben nach unten 250, 200, 150, 100, 75, 50 und 25 K. Zwecks Übersichtlichkeit wurden die Spektren längs der Intensitätsachse verschoben und gegebenenfalls skaliert.

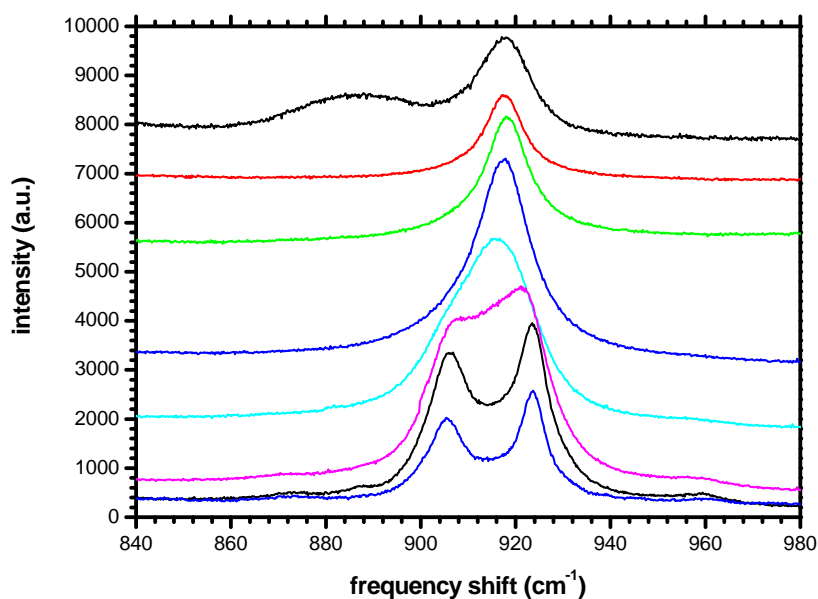


Abb. 6.39: In dieser Abbildung wird ein Ausschnitt der niederfrequenten THF-Clathratmoden wiedergegeben. Gemessen wurde in polarisierter Streuung und die Temperaturen betragen von oben nach unten 278, 250, 200, 150, 100, 75, 50 und 25 K. Zwecks Übersichtlichkeit erfolgte eine Verschiebung der Spektren längs der Intensitätsachse. Es ist zu beachten, dass das oberste Spektrum mit der höchsten Temperatur einer THF/Wasser-Mischung entspricht, da die Clathratphase bei 278 K nicht mehr stabil ist.

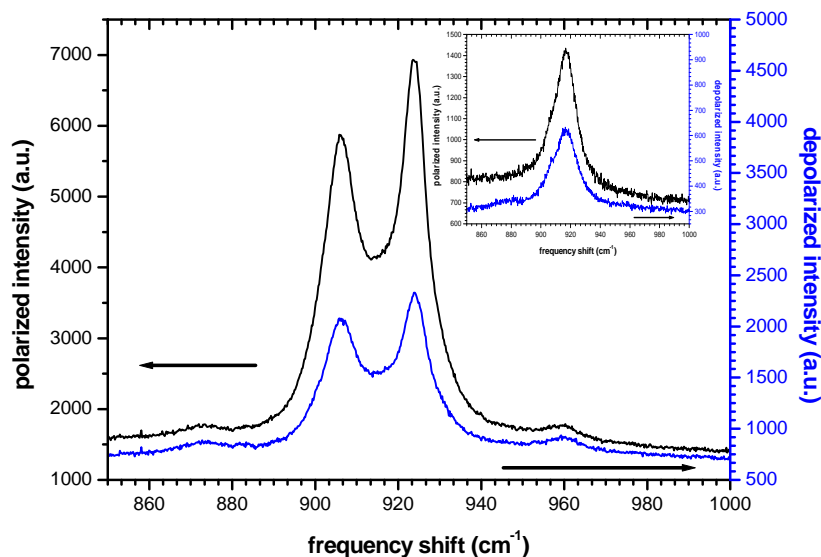


Abb. 6.40: Polarisiertes und depolarisiertes Spektrum von THF-Hydrat bei 10 K und 120 K im verkleinerten Ausschnitt. Das Depolarisationsverhältnis der Peaks beträgt 0.34 für den Einzelpeak und 0.38 bzw. 0.37 für den Doppelpeak.

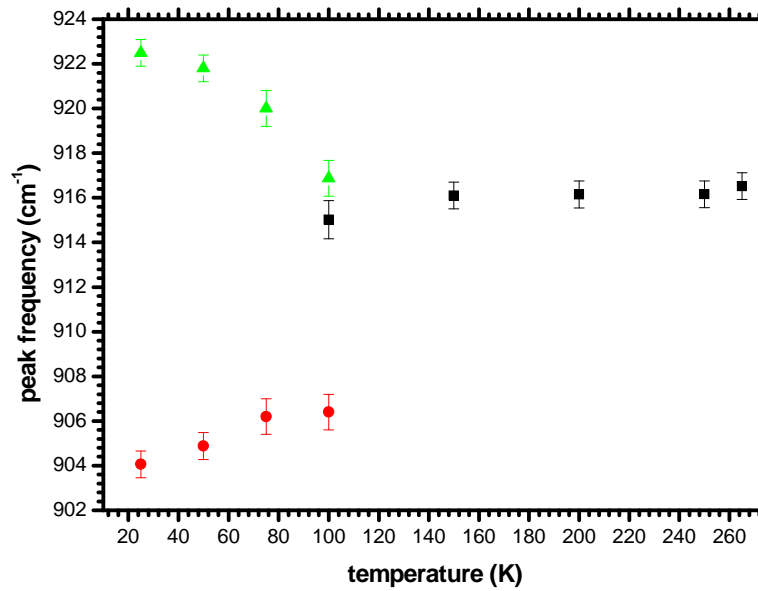


Abb. 6.41: Frequenzabhängigkeit der intensitätsstarken Mode bei 915 cm^{-1} , gemessen an einem THF-Hydrat Einkristall (Konzentration 1:17) in polarisierter Streuung.

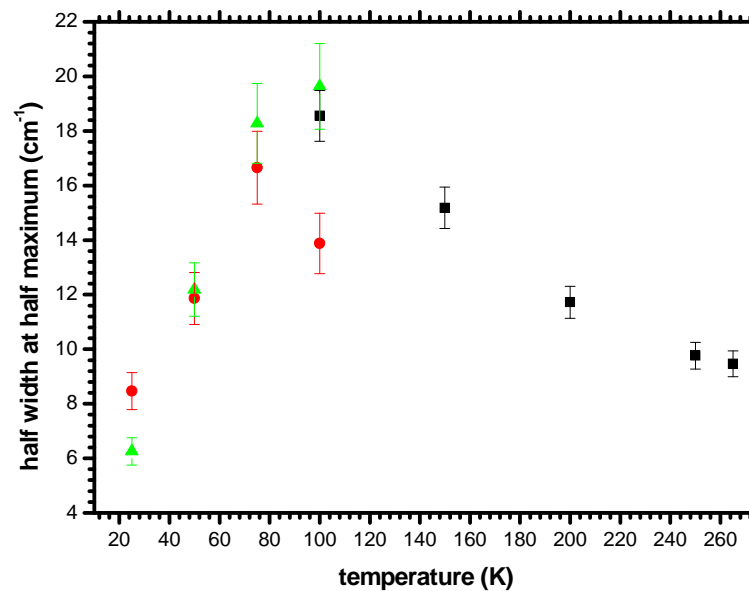


Abb. 6.42: Halbwertsbreite der in Abbildung (6.41) aufgetragenen Mode.

Einkristall der molaren THF-Konzentration von 1:17. Diese Aufspaltung findet ungefähr bei einer Temperatur von 100 K statt. Die Halbwertsbreiten der beteiligten Peaks durchlaufen dabei ein Maximum.

Zu beachten sind die drei Fitwerte bei $T = 100$ K, da bei dieser Temperatur die gemessene Mode einmal als Einzelpeak und ein anderes Mal als Doppelpeak gefittet wurde, so dass insgesamt drei Werte für die Frequenzen und die Halbwertsbreiten vorliegen.

Untersuchungen mit unterschiedlichen THF/Wasser-Konzentrationen (siehe Abbildung (6.43) und (6.44)) zeigen, dass die Frequenzen der Mode bei 915 cm^{-1} und ihrer abgespalteten Variante bei hohen Temperaturen keine Änderung in Abhängigkeit von der molaren THF-Konzentration aufweisen. Bei tiefen Temperaturen liegen die Frequenzen des Hauptpeaks der Konzentration 0.5:17 gegenüber denen der anderen beiden Konzentrationen etwas erhöht. Die Aufspaltung selbst findet bei allen drei Konzentrationen bei der gleichen Temperatur statt.

Die molaren Konzentrationen wurden dabei so gewählt, dass alle Käfige (molare Konzentration 1:17) und im statistischen Mittel zwei Drittel (0.67:17) bzw. die Hälfte (0.5:17) aller Käfige besetzt sind.

Auch die Halbwertsbreiten der drei unterschiedlichen Konzentrationen besitzen ein ausgeprägtes Maximum bei ungefähr 100 K. Innerhalb der Fehlertoleranzen liegen die Breiten der gemessenen drei Proben aufeinander; allerdings scheint die Halbwertsbreite der Messung mit der Konzentration 1:17 im Bereich vor der Aufspaltung etwas niedriger zu liegen. Zu beachten sind auch hier die drei Fitwerte für die Temperatur $T = 100$ K.

Die Abbildungen (6.45), (6.46) und (6.47) zeigen die hochfrequenten Moden von THF-Hydrat. Diese separieren in einen intensitätsschwachen Teil von 2600 bis 2800 cm^{-1} (siehe Abbildung (6.47)), einen intensitätsstärkeren Teil von 2830 bis 2970 cm^{-1} (siehe Abbildung (6.46)) und einen Bereich, der aus den Schwingungen des Hydratgitters resultiert und oberhalb von 2970 cm^{-1} (siehe dazu das Übersichtsspektrum in Abbildung (6.45)) liegt. Letzteres wird am einfachsten durch Vergleich mit den Spektren von flüssigem und festem THF ersichtlich, bei dem in diesem Bereich keine Schwingungsmoden zu finden sind. Interessant ist, dass mit zunehmender Temperatur die intensitätsstärkste Mode des Hydratgitters bei 2980 cm^{-1} und 50 K intensitätsschwächer und breiter wird, bis sie oberhalb von 200 K kaum noch zu erkennen ist.

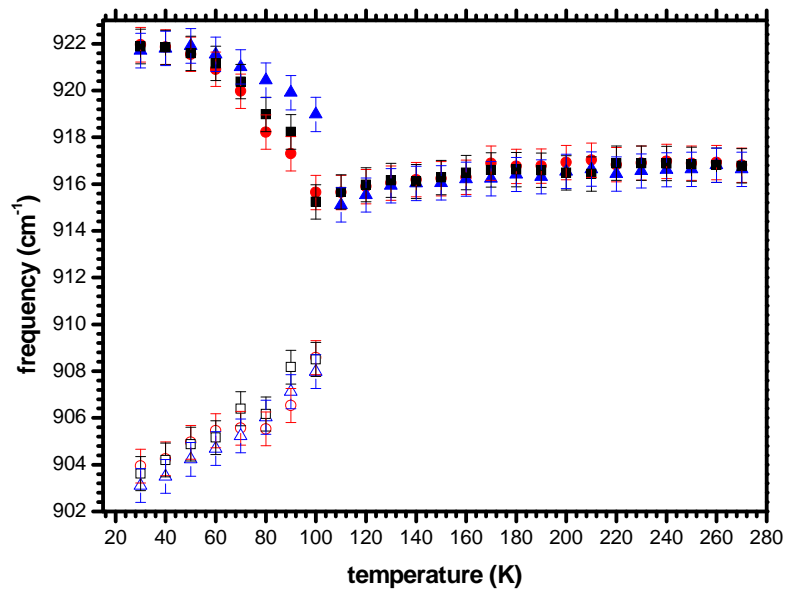


Abb. 6.43: Frequenzen der Mode bei 915 cm^{-1} von THF-Clathrat in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Spektren wurden in polarisierter Streuung gemessen. In dieser Auftragung werden die Frequenzen drei unterschiedlicher Gastkonzentrationen eines polykristallinen THF-Hydrates wiedergegeben. Die verwendeten molaren Konzentrationen sind 1:17 (Quadrat), 0.67:17 (Kreis) und 0.5:17 (Dreieck).

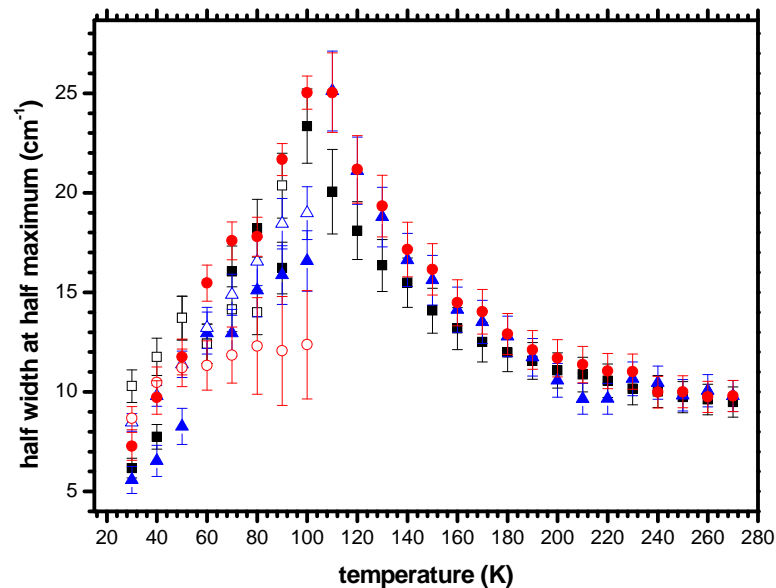


Abb. 6.44: Halbwertsbreite der Mode bei 915 cm^{-1} von THF-Clathrat in Abhängigkeit von der Temperatur. Es gelten die gleichen Angaben wie in Abbildung (6.43)

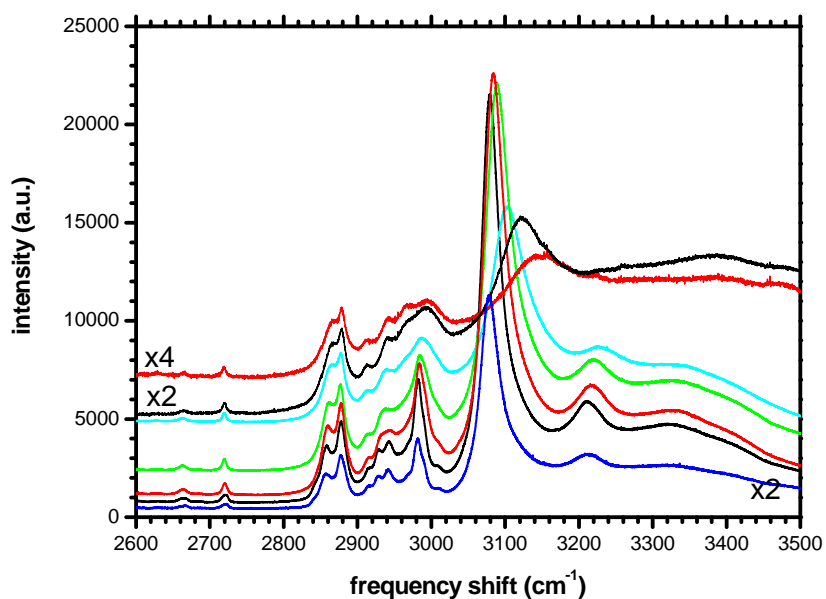


Abb. 6.45: Übersichtsspektren der hochfrequenten Moden von THF-Hydrat. Die Temperaturen betragen von oben nach unten 250, 200, 150, 100, 75, 50 und 25 K. Gemessen wurde an THF-Hydrat Einkristallen in polarisierter Streuung. Zwecks Übersichtlichkeit wurden die Spektren längs der Intensitätsachse verschoben und gegebenenfalls skaliert.

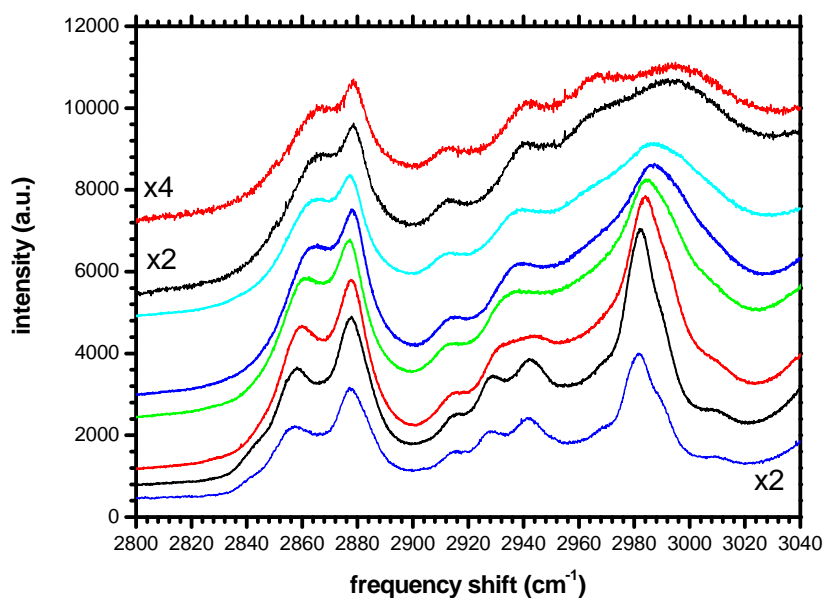


Abb. 6.46: Ausschnitt aus den THF-Gastmoden im Bereich von 2800 und 3040 cm^{-1} . Für die Spektren gelten die Daten von Abbildung (6.45).

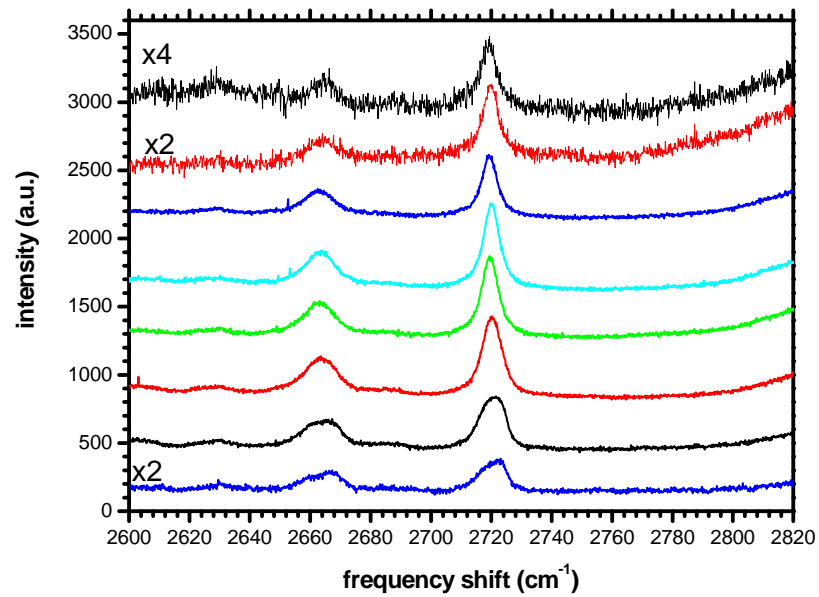


Abb. 6.47: Ausschnitt aus den THF-Gastmoden im Bereich von 2600 und 2800cm⁻¹. Für die Spektren gelten die Daten von Abbildung (6.45).

6.3.2 Cyclopentan - Clathrat

Die im Folgenden dargestellten temperaturabhängigen Messungen wurden an polykristallinem CP-Clathrat in polarisierter Streuung bei einer Laserleistung von 100mW ausgeführt.

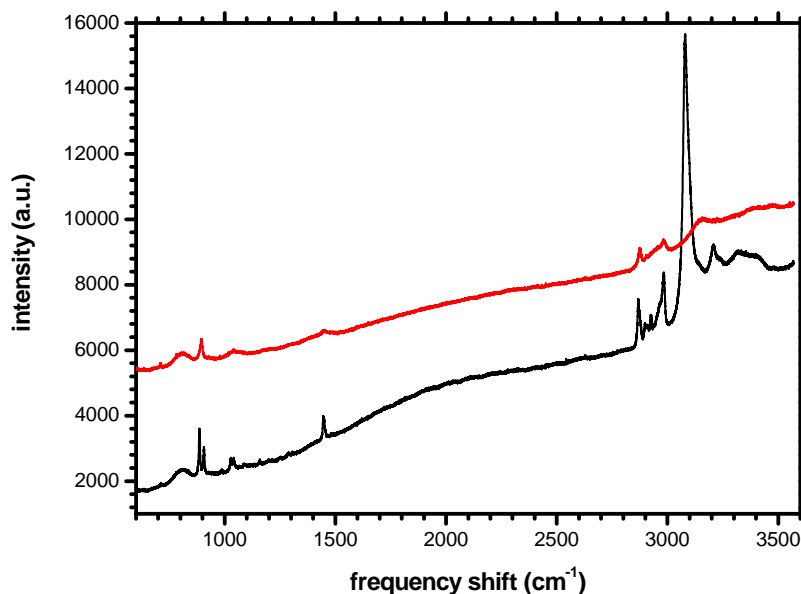


Abb. 6.48: Übersichtsspektrum von CP-Clathrat bei 270 K (obere Kurve) und 50 K (untere Kurve). Gemessen wurde in polarisierter Streuung und zwecks Übersichtlichkeit wurden die Spektren längs der Intensitätsachse verschoben.

Abbildung (6.48) zeigt zwei Spektren unterschiedlicher Temperatur, aus denen man entnehmen kann, dass sich die Molekülschwingungen in einen nieder- und einen hochfrequenten Bereich aufteilen.

Abbildung (6.49) zeigt eine Übersicht über das niederfrequente Spektrum von CP-Clathrat. Wie auch schon bei THF-Clathrat manifestieren sich aus breiten Banden bei einer Erniedrigung der Temperatur der Probe teilweise mehrere scharfe Peaks.

In Abbildung (6.50) wird ein Ausschnitt aus dem niederfrequenten Bereich wiedergegeben, der ausschließlich die Temperaturabhängigkeit der CP-Mode bei 888 cm^{-1} beschreibt. Ab Temperaturen um 200 K entsteht zuerst aus der noch bei 270 K symmetrischen Mode eine niederfrequente Schulter, die zu einer Asymmetrie der Linienform führt. Erniedrigt man die Temperatur weiter, so verschwindet diese Schulter, und es bildet sich unterhalb von 160 K nun eine hochfrequente Schulter aus, die bei weiterer Temperaturerniedrigung um 100 K von der ursprünglichen Mode abspaltet.

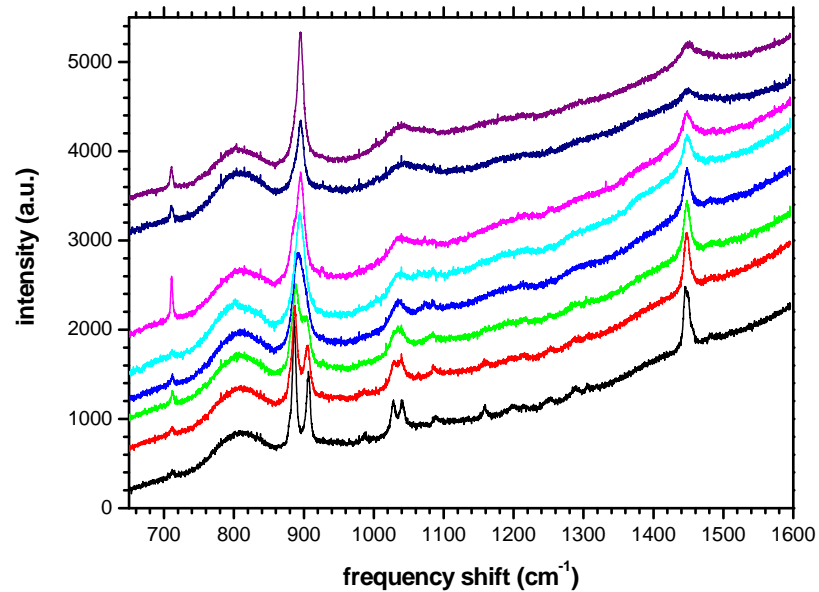


Abb. 6.49: In dieser Abbildung werden die niederfrequenten CP-Clathratmoden wiedergegeben. Gemessen wurde in polarisierter Streuung und die Temperaturen betragen von oben nach unten 270, 250, 200, 160, 130, 100, 75 und 50 K. Zwecks Übersichtlichkeit wurden die Spektren längs der Intensitätsachse verschoben.

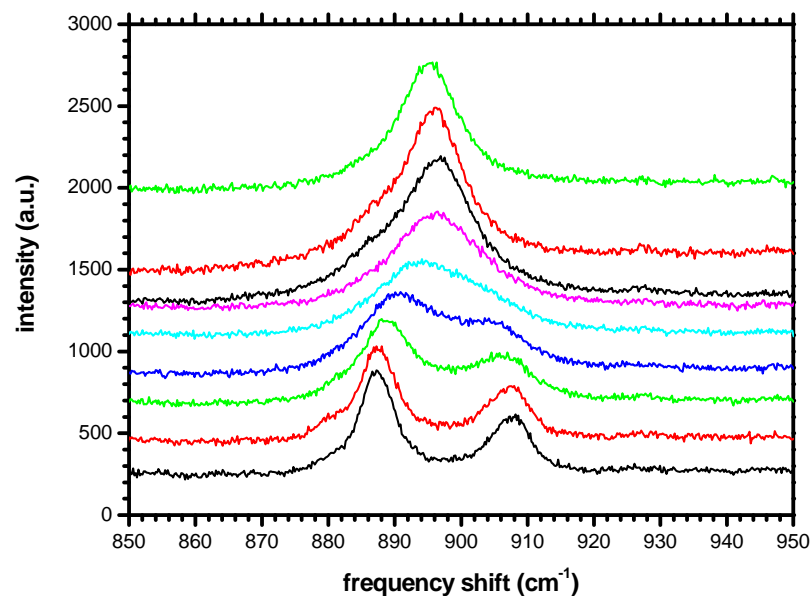


Abb. 6.50: Niederfrequenter Ausschnitt des Spektrums von CP-Clathrat. Gemessen wurde in polarisierter Streuung und die Temperaturen betragen von oben nach unten 270, 250, 200, 160, 130, 100, 75, 50 und 32 K. Zwecks Übersichtlichkeit wurden die Spektren längs der Intensitätsachse verschoben.

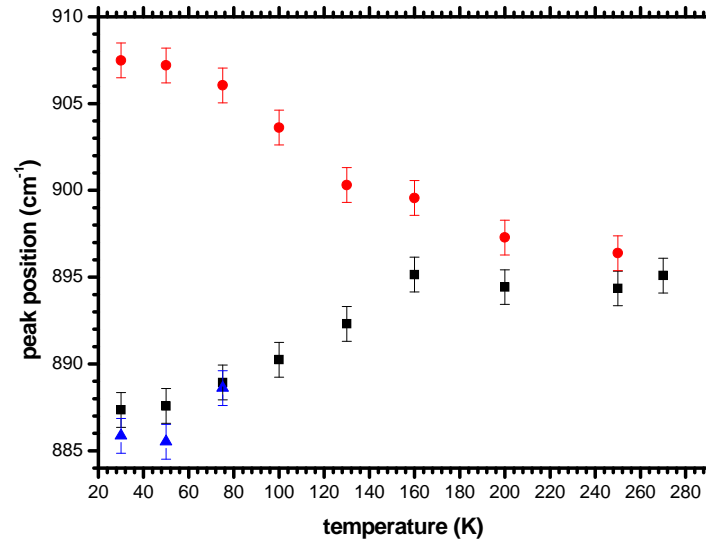


Abb. 6.51: Auftragung der Frequenzen der nach Abbildung (6.50) sich aufspaltenden CP-Hydratmode. Die dazugehörigen Messungen wurden in polarisierter Streuung durchgeführt.

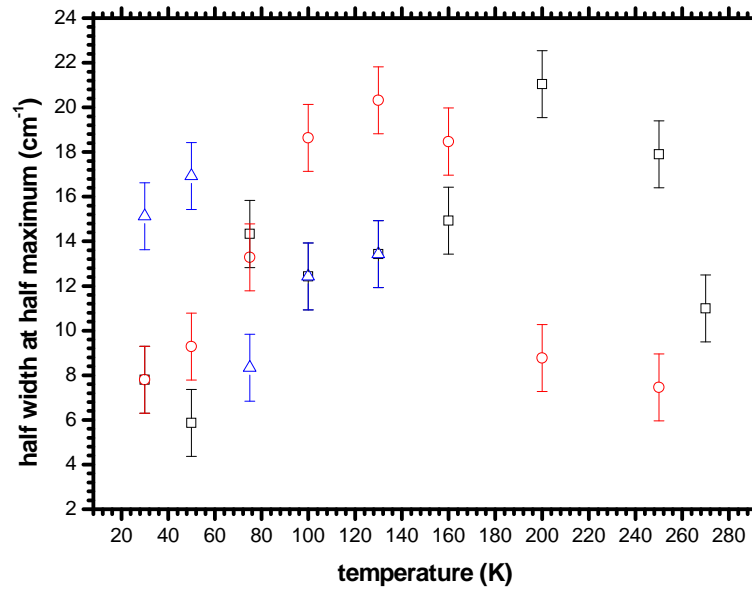


Abb. 6.52: Halbwertsbreiten der in Abbildung (6.51) aufgetragenen Schwingungsfrequenzen.

Die Auftragung der temperaturabhängigen Schwingungsfrequenzen erfolgt in Abbildung (6.51). Eine Aufspaltung der Mode ist deutlich bei einer Temperatur von 160 K zu erkennen.

Die Halbwertsbreiten dieser Moden werden in Abbildung (6.52) dargestellt. Man erkennt ein Maxima der Halbwertsbreiten der beiden Moden bei $T = 140$ K.

Die Abbildungen (6.53) und (6.54) zeigen die hochfrequenten Moden von CP-Hydrat. Diese separieren in einen von dem Gastmolekül hervorgerufenen Teil von 2850 bis 3050 cm^{-1} (siehe Abbildung (6.53)) und einen Teil, der aus den Schwingungen des Hydratgitters resultiert und oberhalb von 3050 cm^{-1} (siehe Abbildung (6.54)) liegt. Letzteres wird am einfachsten durch Vergleich mit den Spektren von flüssigem bzw. festem CP ersichtlich, bei denen in diesem Bereich keine Schwingungsmoden zu finden sind.

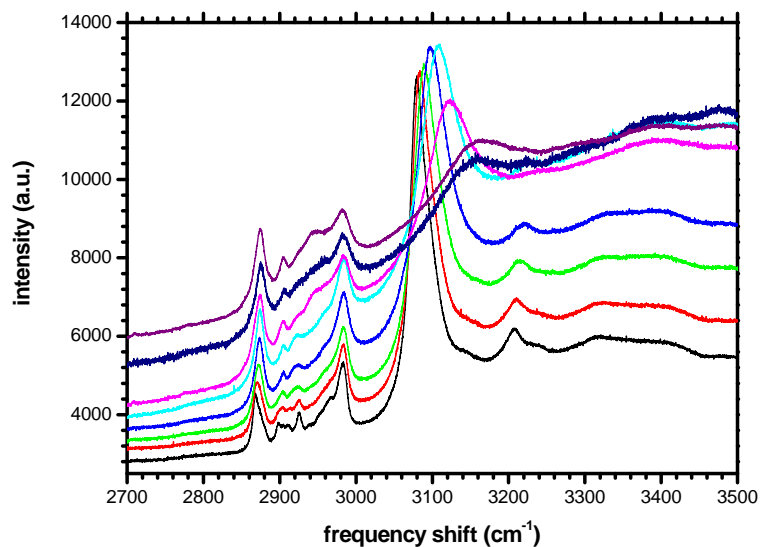


Abb. 6.53: Übersichtsspektrum der hochfrequenten Cyclopentan-Hydratmoden. Gemessen wurde in polarisierter Streuung. Die Temperatur der Spektren beträgt von oben nach unten 270, 250, 200, 160, 130, 100, 75 und 50 K. Zwecks Übersichtlichkeit wurden die Spektren längs der Intensitätsachse verschoben.

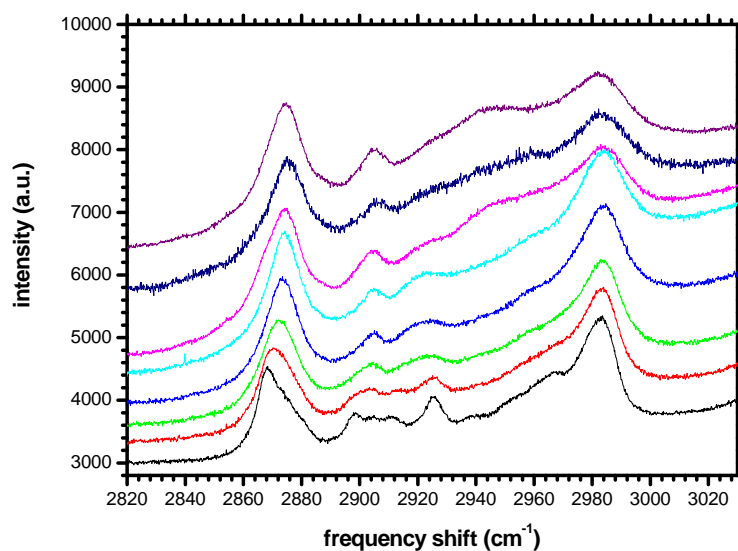


Abb. 6.54: Hochfrequente Cyclopentanmoden in der Clathratphase. Für die Spektren gelten die gleichen Daten wie in Abbildung (6.53).

6.3.3 Dioxolan - Clathrat

Die im Folgenden dargestellten temperaturabhängigen Messungen wurden an einem DX-Clathrat Einkristall in polarisierter und depolarisierter Streuung bei einer Laserleistung von 100mW aufgenommen.

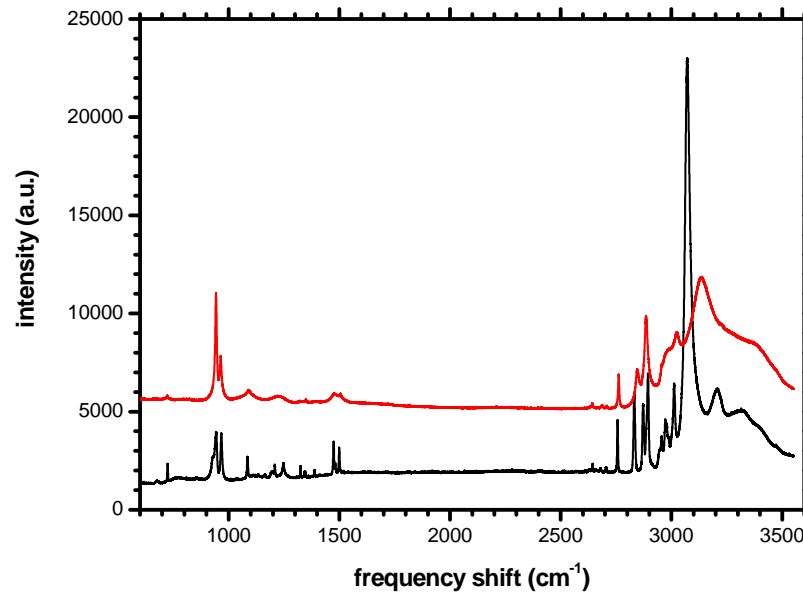


Abb. 6.55: Übersichtsspektrum von DX-Clathrat bei 250 K (obere Kurve) und 15 K (untere Kurve). Gemessen wurde in polarisierter Streuung und zwecks Übersichtlichkeit wurden die Spektren längs der Intensitätsachse verschoben.

Abbildung (6.55) zeigt ein Übersichtsspektrum von DX-Clathrat bei zwei verschiedenen Temperaturen. Die Molekülschwingungen teilen sich in einen nieder- und einen hochfrequenten Bereich auf.

Im Weiteren zeigt Abbildung (6.56) einen Ausschnitt des niederfrequenten Frequenzbereichs bei verschiedenen Temperaturen. Auch hier werden bei tieferen Temperaturen die Peaks schärfer und separieren sich aus breiten Banden.

Ein Ausschnitt dieses Bereichs gibt Abbildung (6.57) wieder. Bei einer Temperatur von $T = 265\text{ K}$ sind zwei benachbarte Moden bei 943 cm^{-1} und 964 cm^{-1} zu erkennen. Erniedrigt man die Temperatur, so separieren diese Moden zunächst auf die Werte 941.7 cm^{-1} und 967.2 cm^{-1} bei $T = 50\text{ K}$. Bei noch tieferen Temperaturen kehrt sich die Verschiebungsrichtung der niederfrequenten Mode um, so dass man bei $T = 7\text{ K}$ die Frequenzen 943.9 cm^{-1} und 967.5 cm^{-1} erhält. Zusätzlich wird die Linienform der niederfrequenten der beiden Moden mit tieferen Temperaturen asymmetrisch, bis sich bei

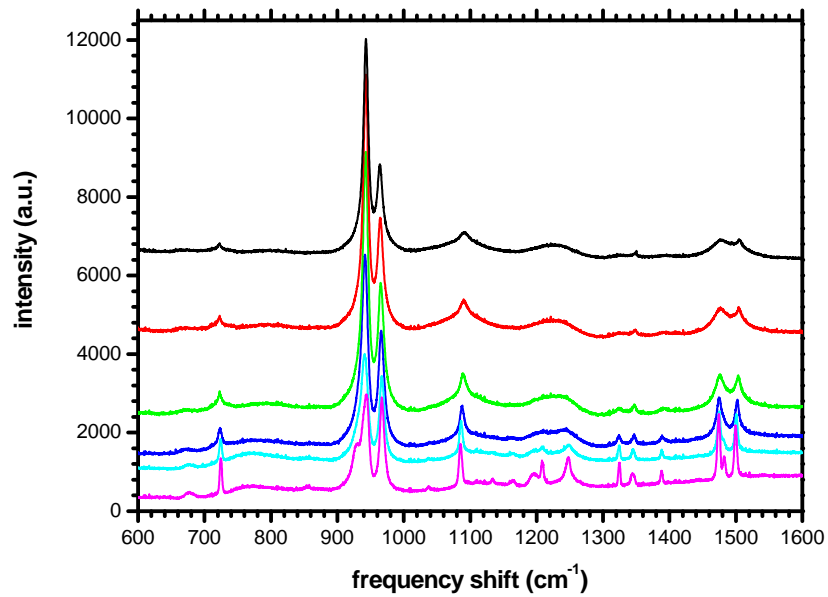


Abb. 6.56: In dieser Abbildung werden die niederfrequenten DX-Clathratmoden wiedergegeben. Gemessen wurde in polarisierter Streuung und die Temperaturen betragen von oben nach unten 250, 200, 150, 100, 50 und 15 K. Zwecks Übersichtlichkeit wurden die Spektren längs der Intensitätsachse verschoben.

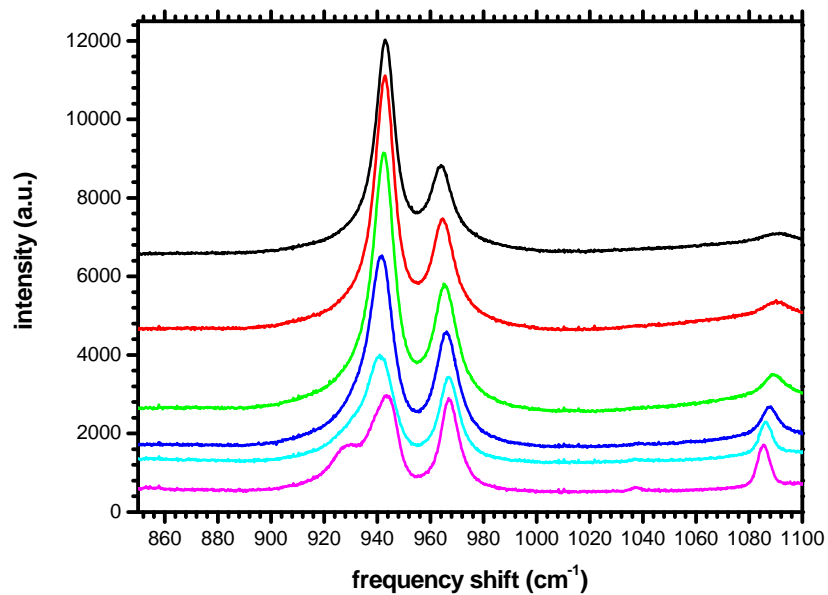


Abb. 6.57: Hierbei handelt es sich um einen Ausschnitt aus Abbildung (6.56). Die Daten zu diesen Spektren entnehme man dem Text dieser Abbildung.

etwa 50 K eine Schulter manifestiert, der bei einer Temperatur von 7 K eine Frequenz von 929.4 cm^{-1} zugeordnet werden kann. Bei genauerer Betrachtung dieser Mode scheint diese bereits schon bei hohen Temperaturen vorhanden zu sein, wobei dies aus einer leichten Asymmetrie der Linienform gefolgert werden kann. Daher wurde in der Auftragung dieser drei Schwingungsfrequenzen gegen die Temperatur (siehe Abbildung (6.60)) dieser Frequenzbereich mit drei Lorentz-Funktionen angefitet.

Abbildungen (6.58) und (6.59) zeigen polarisierte Spektren von DX-Hydrat eines Ausschnitts des niederfrequenten Bereiches, in dem die eben beschriebene Modenaufspaltung zu beobachten ist. Bei $T = 150\text{ K}$ sind zwei Peaks bei 941.5 cm^{-1} und 964.7 cm^{-1} zu erkennen, deren Depolarisationsverhältnis 0.25 bzw 0.32 beträgt³. Bei der tieferen Temperatur von $T = 30\text{ K}$ (siehe Abbildung (6.59)) sind deutlich drei Peaks bei den Frequenzen 928.3 cm^{-1} , 942.4 cm^{-1} und 966.8 cm^{-1} zu erkennen, deren Depolarisationsverhältnis 0.3, 0.24 und 0.33 beträgt.

Eine Auftragung der Peakfrequenzen gegenüber der Temperatur zeigt Abbildung (6.60). Wie man bereits der Auftragung (6.57) entnehmen kann, bleibt die Position des rechten Peaks nahezu unverändert (964.3 cm^{-1} bei 250 K bzw. 967.4 cm^{-1} bei 15 K). Ein interessanteres Verhalten zeigt die linke Mode, die sich schon bei $T = 250\text{ K}$ aus zwei verschiedenen Schwingungen bei 936 cm^{-1} und 943.1 cm^{-1} zusammensetzt⁴. Die Frequenz der linken Mode nimmt mit abnehmender Temperatur ab und erreicht bei $T = 15\text{ K}$ einen Wert von 929.6 cm^{-1} . Ebenso nimmt die Frequenz des mittleren Peaks zunächst mit sinkender Temperatur ab und erreicht bei $T = 50\text{ K}$ ein Minimum von 941.3 cm^{-1} , bis sie bei noch tieferen Temperaturen wieder ansteigt. Bei $T = 15\text{ K}$ erreicht sie einen Wert von 943.2 cm^{-1} .

Die Halbwertsbreiten dieser Schwingungen werden in Abbildung (6.61) wiedergegeben. Man erkennt, dass die Halbwertsbreite des höherfrequenten Peaks ab- und die des mittleren Peaks zunimmt. Der niederfrequente Peak, der sich bei tieferen Temperaturen erst deutlich herauskristallisiert, hat im gemessenen Temperaturbereich eine konstante Halbwertsbreite.

Abbildung (6.62) zeigt ein Übersichtsspektrum über die hochfrequenten Dioxolan-Hydratmoden bei verschiedenen Temperaturen. Die sichtbaren Schwingungsmoden teilen sich in einen intensitätsschwachen Bereich von 2600 bis 2750 cm^{-1} und einen intensitätsstarken Bereich von 2750 bis 2750 cm^{-1} auf. Die weiteren höherfrequenten Peaks von 3050 bis 3400 cm^{-1} werden von der H_2O -Wirtsstruktur hervorgerufen. Dieses wird am

³Der linke Peak kann aber auch als Doppelpeak angefitet werden; dabei erhält man die folgenden Frequenzen 937.8 cm^{-1} und 941.9 cm^{-1} .

⁴Der Wert von χ -Quadrat bei einem Fit dieses Peaks mit dem Programm Origin 6.1 beträgt 0.99691, während derjenige mit drei Lorentz-Funktionen einen Wert von 0.99896 besitzt. Bei tieferen Temperaturen wird der Unterschied in χ Quadrat noch deutlicher, was für eine Annahme als Doppelpeakstruktur spricht.

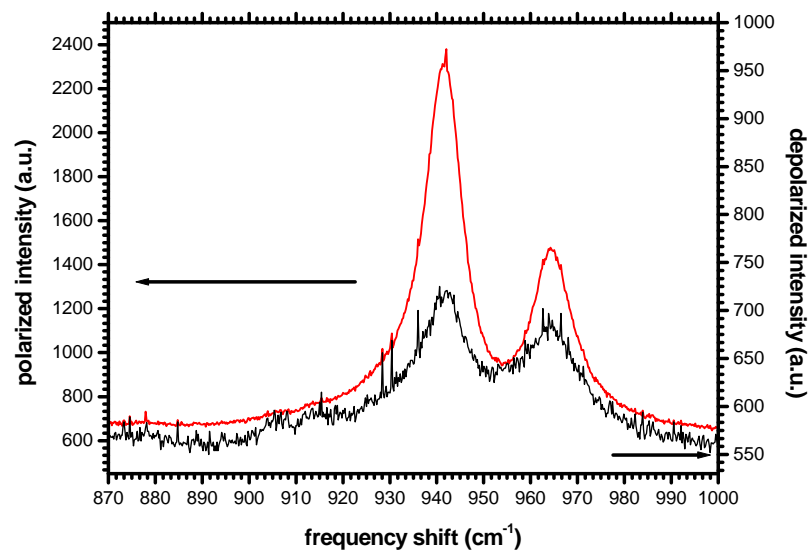


Abb. 6.58: Polarisierter und depolarisierter niederfrequenter Ausschnitt des Spektrums von DX-Hydrat bei 150 K.

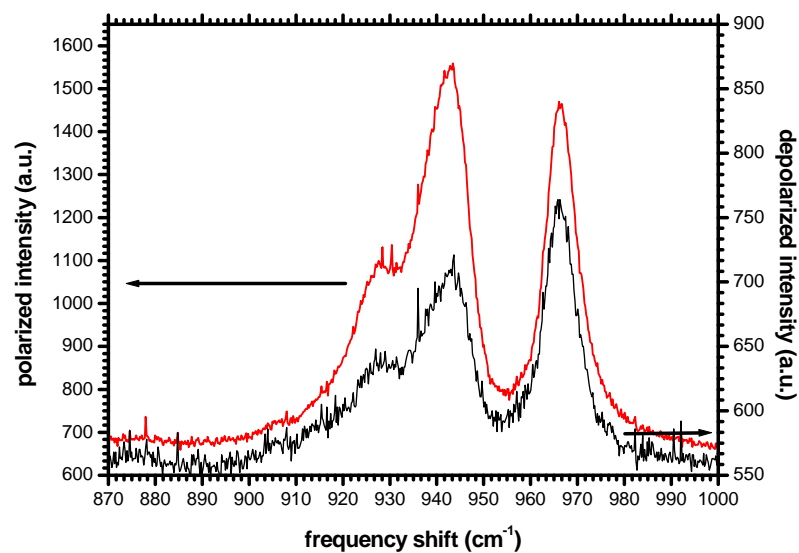


Abb. 6.59: Polarisierter und depolarisierter niederfrequenter Ausschnitt des Spektrums von DX-Hydrat bei 20 K.

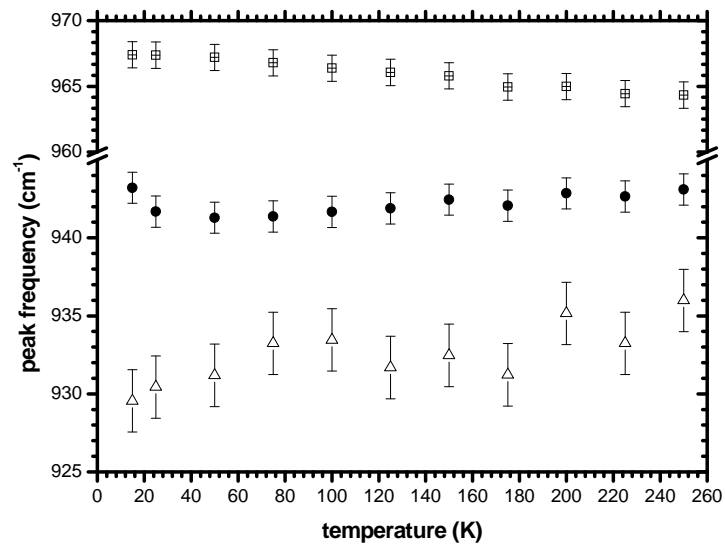


Abb. 6.60: Temperaturabhängigkeit der Frequenzen der intensitätsstarken niederfrequenten Moden, deren Spektren in Abbildung (6.57) dargestellt wurden.

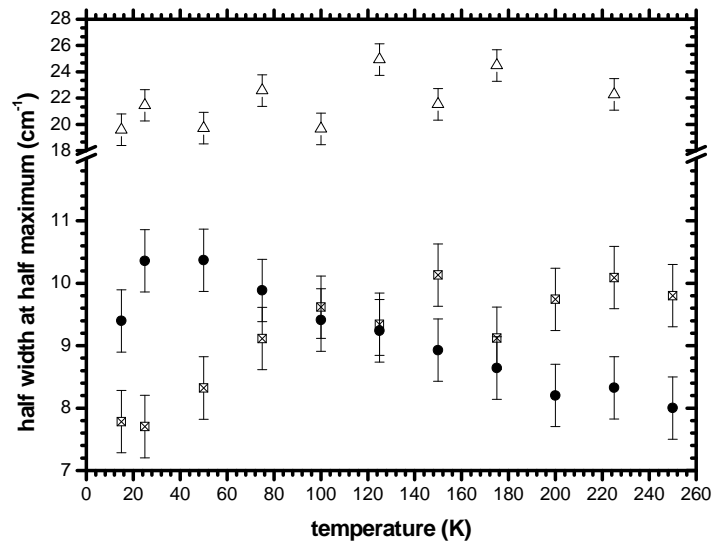


Abb. 6.61: Halbwertsbreiten der in Abbildung (6.60) wiedergegebenen Peakfrequenzen. Die Symbole entsprechen hier den gleichen Symbolen wie dort.

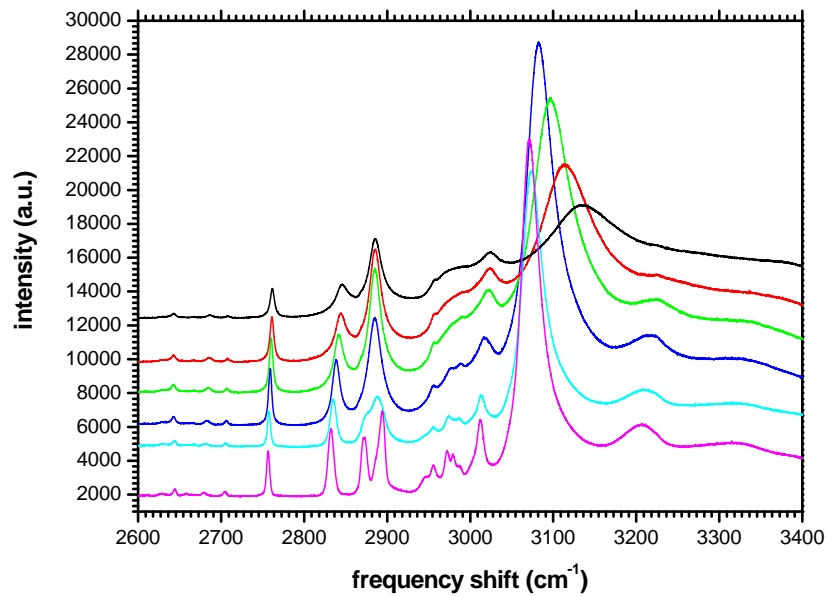


Abb. 6.62: Übersichtsspektrum der hochfrequenten Dioxolan-Hydratmoden. Gemessen wurde in polarisierter Streuung. Die Temperaturen betragen von oben nach unten 250, 200, 150, 100, 50 und 15 K. Zwecks Übersichtlichkeit wurden die Spektren längs der Intensitätsachse verschoben.

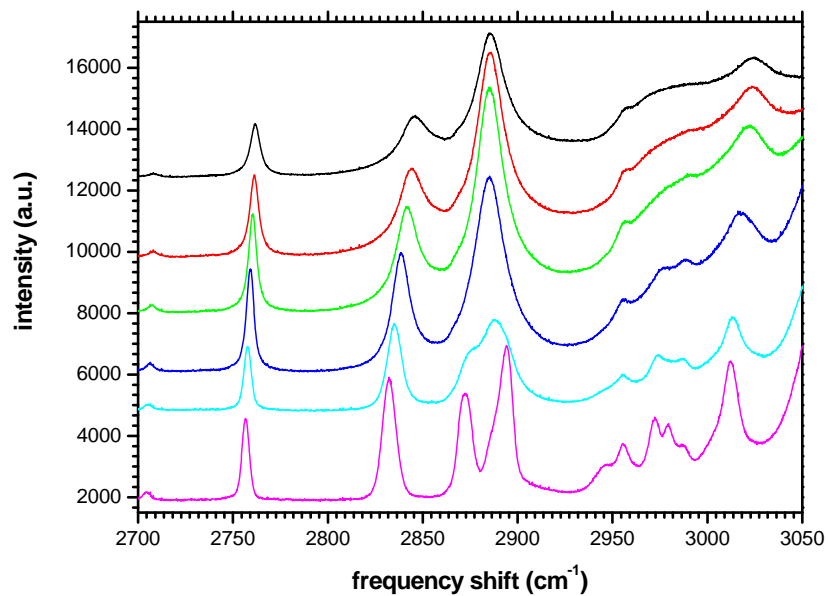


Abb. 6.63: Ausschnitt aus Abbildung (6.62). Für die Spektren gelten die gleichen Daten wie dort.

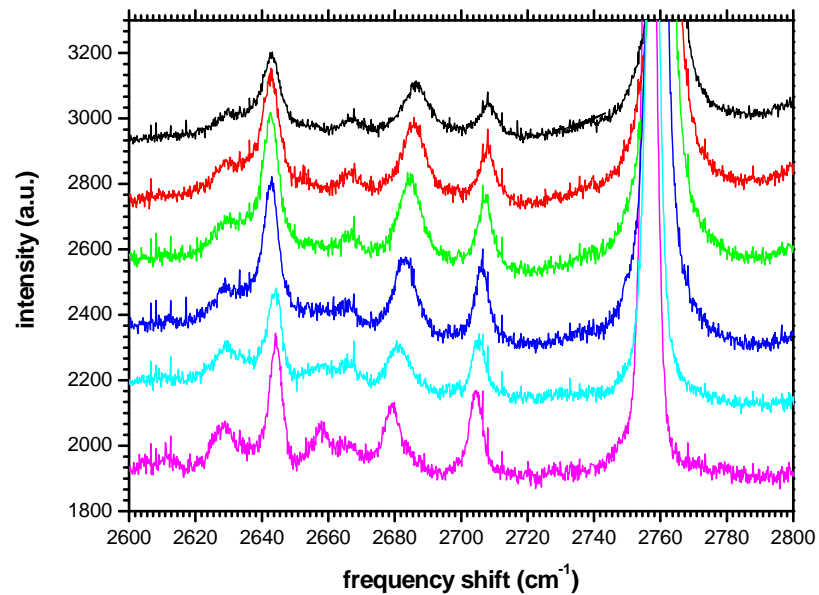


Abb. 6.64: Ausschnitt aus Abbildung (6.62). Für die Spektren gelten die gleichen Daten wie dort.

einfachsten durch Vergleich mit den Spektren von flüssigem und festem DX ersichtlich (Abbildung (6.6)), bei dem in diesem Bereich keine Schwingungsmoden zu finden sind. Einen Ausschnitt der hochfrequenten DX-Clathratmoden zeigen die Abbildungen (6.63) und (6.64).

6.4 Schwingungen des Hydratgitters

Im Folgenden soll durch einen Vergleich von Hydratspektren mit denen von polykristallinem Eis (Struktur I_h) auf die Hydratmoden zurückgeschlossen werden. Wichtig ist es vor allem herauszufinden, inwieweit sich die Wasser- bzw. Eismoden von denen der Wirtstruktur unterscheiden.

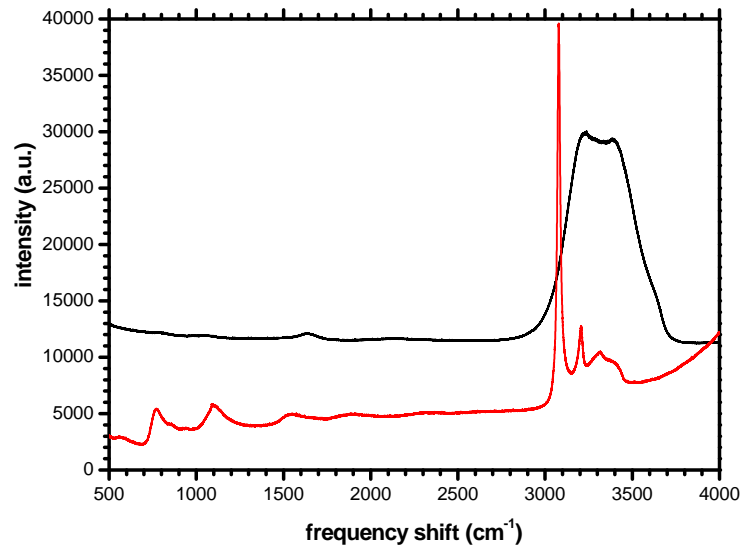


Abb. 6.65: Spektren von Wasser (obere Kurve) bei 275 K und Eis (untere Kurve) bei 30 K. Gemessen wurde in polarisierter Streuung und die Spektren wurden längs der Intensitätsachse verschoben.

So zeigt Abbildung (6.65) jeweils ein Komplettspektrum von Wasser und Eis, während die Abbildungen (6.66) und (6.67) Ausschnitte der nieder- bzw. hochfrequenten Moden von H_2O bei verschiedenen Temperaturen zeigen.

Der niederfrequente Bereich wird dominiert von zwei breiten, sehr intensitätsstarken Banden bei 790 und 1100 cm^{-1} . Diese sind sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase von H_2O vorhanden. Allerdings wird ihre Linienform mit tieferen Temperaturen sowohl intensiver als auch asymmetrischer.

Der hochfrequente Bereich von H_2O besteht in der Flüssigkeit aus zwei Banden bei 3225 und 3450 cm^{-1} , die zu einer breiten, weit ausgestreckten Bande kombinieren. Bei dem Übergang in die feste Phase verschieben diese zwei Banden sehr stark zu niedrigeren Frequenzen und separieren im Weiteren zu zwei getrennten Moden. Nimmt die Temperatur weiter ab, so verschieben diese Moden zum einen zu niedrigeren Wellenzahlen, zum anderen werden sie schärfer und intensiver. Bei 30 K liegen ihre Frequenzen nun bei ungefähr 3079 und 3207 cm^{-1} .

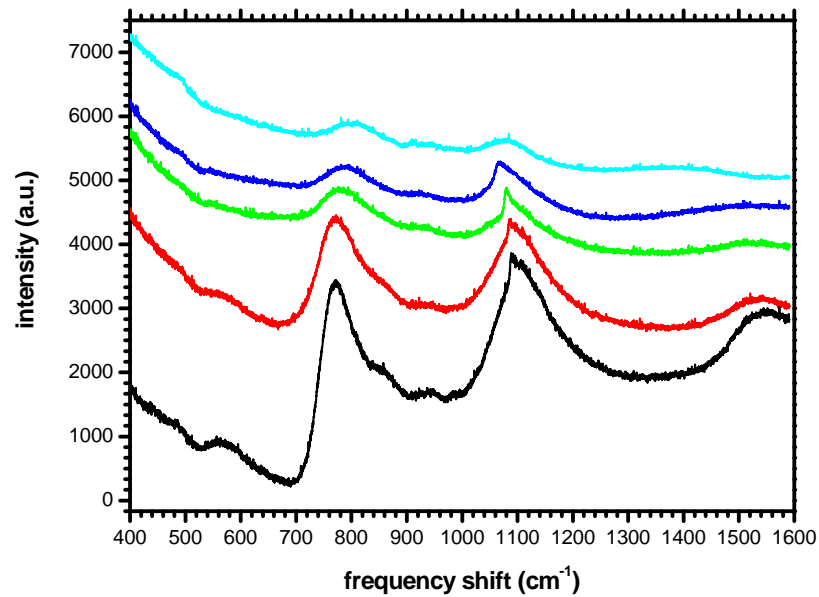


Abb. 6.66: Wiedergabe von H₂O-Moden, aufgenommen in polarisierter Streuung bei verschiedenen Temperaturen. Die Temperaturen betragen von oben nach unten 300, 160, 100, 65 und 30 K. Damit entspricht die oberste Kurve dem Spektrum von Wasser, die anderen denen von Eis. Zwecks Übersichtlichkeit wurden die Spektren längs der Intensitätsachse verschoben.

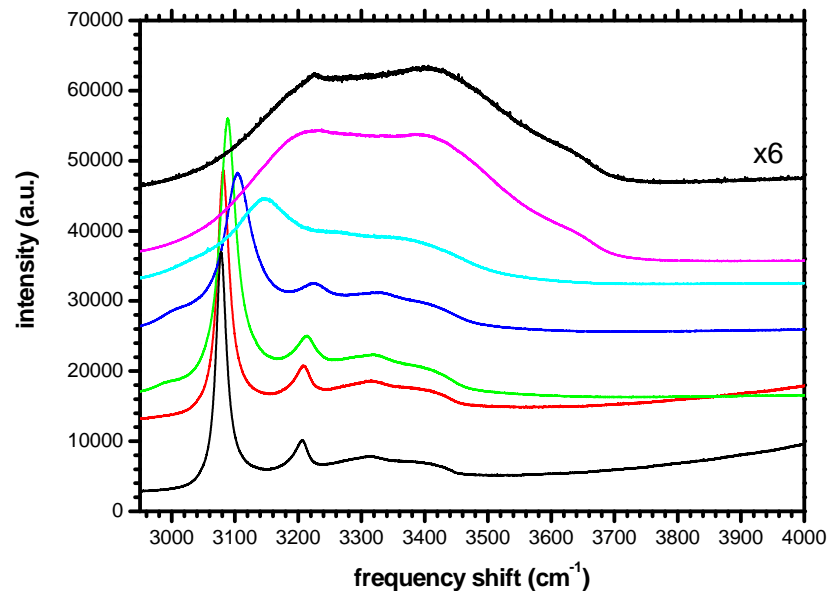


Abb. 6.67: Hochfrequente H₂O-Moden in polarisierter Streuung bei verschiedenen Temperaturen. Die Temperaturen betragen von oben nach unten 300, 275, 265, 160, 100, 65 und 30 K. Hierbei entsprechen die beiden oberen Spektren Wasser, alle weiteren Eis. Zwecks Übersichtlichkeit wurden die Spektren längs der Intensitätsachse verschoben und gegebenenfalls skaliert.

6.4.1 Wirtsschwingungen in THF-Hydrat

Im Weiteren werden nun die Wirtsschwingungen der drei unterschiedlichen Clathrattypen mit denen von Eis verglichen, um so Rückschlüsse auf die Veränderung der H₂O-Moden nach der Bildung der Hydratstruktur zu ziehen.

So zeigen die Abbildungen (6.68) und (6.69) einen Vergleich der Moden von THF-Hydrat und Eis, wobei jeweils zwei Spektren, gemessen bei hohen Temperaturen, denen niedriger Temperatur gegenübergestellt werden.

Im niederfrequenten Bereich lassen sich die zwei intensitätsstarken Eismoden, die sich bei Erniedrigung der Probertemperatur aus den Spektren herausbilden (siehe Abbildung (6.66)), im THF Hydrat sowohl bei hohen als auch tiefen Temperaturen nicht nachweisen (siehe Abbildung (6.68)).

Anders sieht hingegen die Sachlage bei den hochfrequenten Moden aus. Oberhalb der Mode bei 2982 cm^{-1} , die gerade noch von dem Gastmolekül THF verursacht wird, beginnen die Wirtsmoden, die von ihrem Aussehen denen von Eis sehr ähnlich sind (siehe Abbildung (6.69)). Man erkennt bei hohen Temperaturen einen intensitätsstarken niederfrequenten und einen etwas breiteren höherfrequenten Peak mit einer etwas größeren Halbwertsbreite, die sich mit sinkender Temperatur zu kleineren Frequenzen verschieben und gleichzeitig schärfer werden.

Allein die Spektren der THF/Wasser-Mischung bei einer molaren Konzentration von 1:17 unterscheiden sich in den H₂O-Moden im hochfrequenten Bereich von den Spektren des flüssigen Wassers. Dort ist bei Wasser die Intensität der Mode geringerer Frequenz größer als die der hochfrequenten Mode. Bei Zugabe von THF in die Flüssigkeit ist dieses Intensitätsverhältnis gerade umgedreht. Dies wird in den Abbildungen (6.70) und (6.71) veranschaulicht.

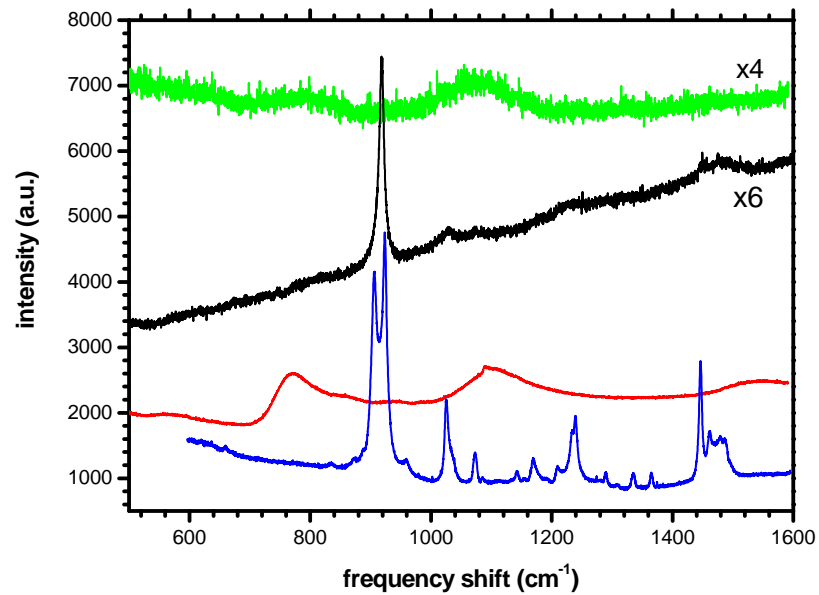


Abb. 6.68: Vergleich der niederfrequenten Moden von Eis und THF-Clathrat. Die Spektren gehören von oben nach unten zu Eis bzw. THF-Hydrat bei 250 K und Eis bzw. THF-Hydrat bei 30 K. Die Spektren hoher Temperatur wurden skaliert.

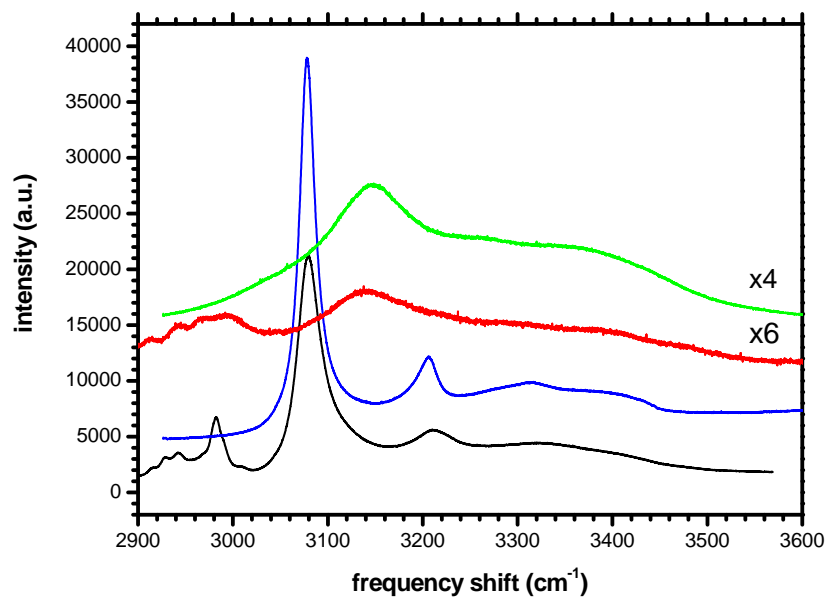


Abb. 6.69: Vergleich der hochfrequenten Moden von Eis und THF-Clathrat. Die Daten zu den Spektren entnehme man Abbildung (6.68).

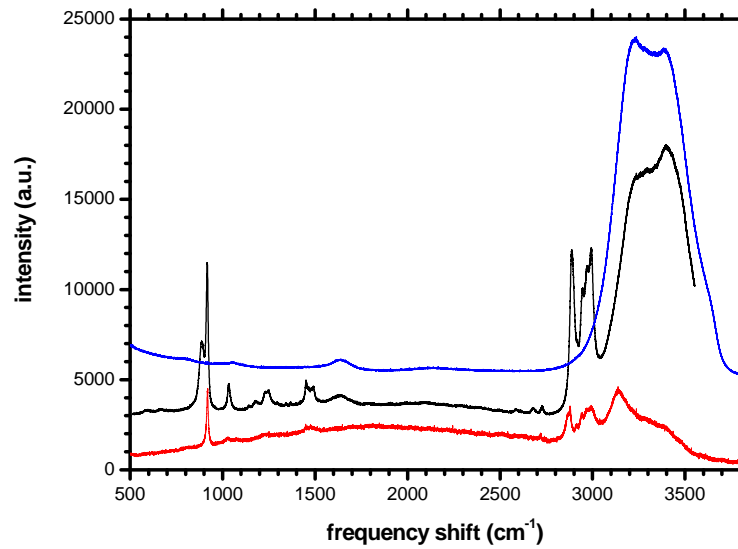


Abb. 6.70: Vergleich eines Spektrums von Wasser, einer THF/Wasser-Mischung bei Raumtemperatur und einem THF-Hydrat bei 250 K. Die Angaben gelten von oben nach unten.

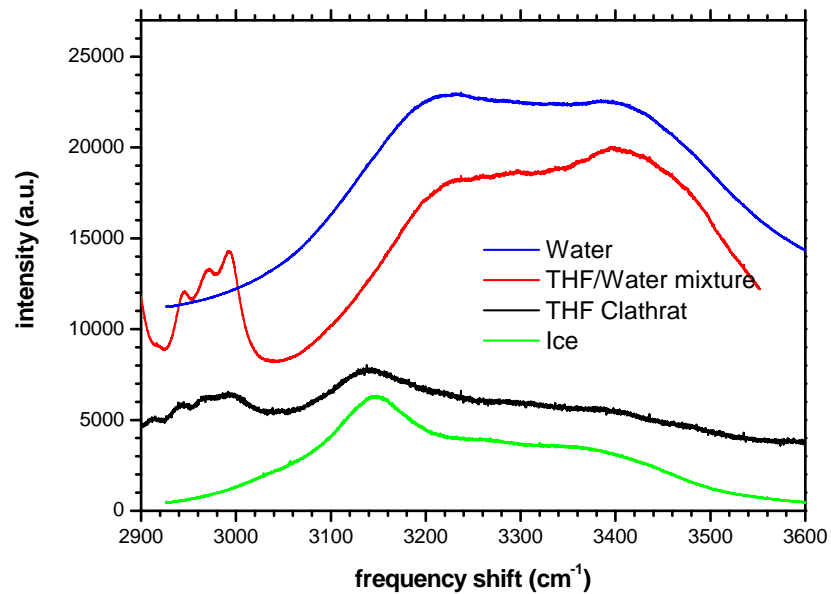


Abb. 6.71: Vergleich eines hochfrequenten Ausschnitts des Spektrums von Wasser, einer THF/Wasser-Mischung bei Raumtemperatur, einem THF-Hydrat bei 250 K und Eis bei 260 K. Die Angaben gelten von oben nach unten.

6.4.2 Wirtsschwingungen in DX- und CP-Hydrat

Einen Vergleich eines Spektrums von Eis und DX- bzw. CP-Clathrat bei tiefen Temperaturen zeigen die Abbildungen (6.72) und (6.73). Im Clathratspektrum sind dabei nicht nur hochfrequente, sondern auch zwei niederfrequente H_2O -Moden zu erkennen. Letztere sind als kreisförmige Ausbuchtung der Untergrundlinie zu erkennen.

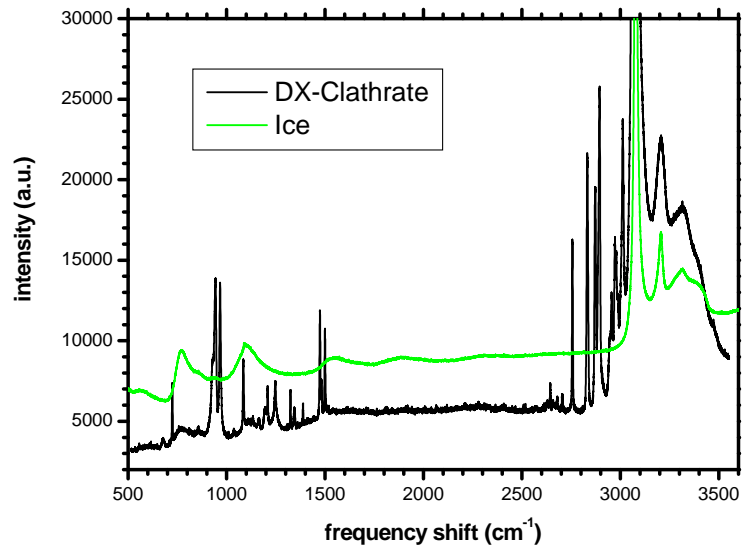


Abb. 6.72: Vergleich von Eis bei 30 K mit DX-Clathrat bei 15 K.

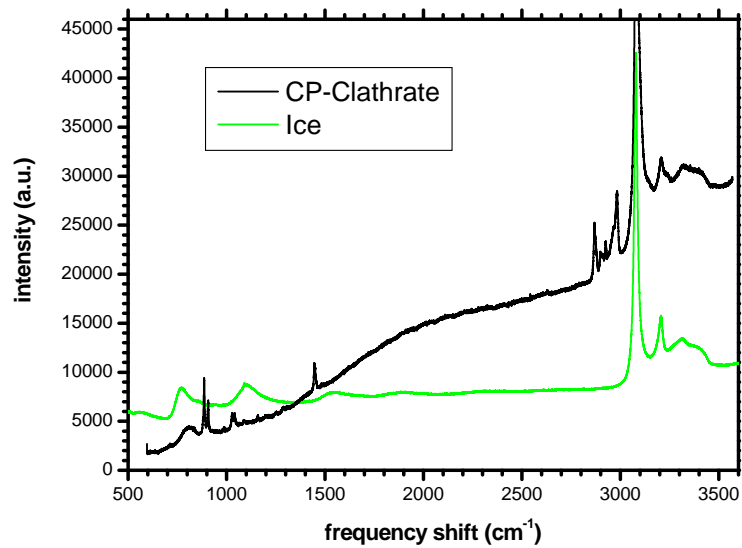


Abb. 6.73: Vergleich von Eis bei 30 K mit CP-Clathrat bei 50 K.

Kapitel 7

Interpretation der Messungen

Nach der Darstellung der gemessenen Raman-Daten im letzten Kapitel werden diese im Folgenden diskutiert und interpretiert, wobei Experimente und Interpretationsversuche anderer Gruppen entweder zur Stützung oder zum Vergleich zur eigenen Ansicht herangezogen werden. Die Struktur der Diskussion orientiert sich an der des vorherigen Kapitels, es wird mit den Gast/Wasser-Mischungen begonnen, anschließend werden die nieder- bzw. hochfrequenten Moden der drei gemessenen Hydrate diskutiert. Das Kapitel endet mit einer kurzen Untersuchung der Wirtsschwingungen und vergleicht diese mit denen von Wasser bzw. Eis.

Zur Diskussion und Modenanalyse der Schwingungen der Gastmoleküle wird die Arbeit von Cadioli[Cad93] verwendet. Dieser führte ab initio Rechnungen des THF-Moleküls nach der Hartree-Fock Methode unter Verwendung der Standardbasen STO-3G, 6-31 G und 6-31 G** durch. Dazu verwendete er die GAUSSIAN 90 und GAMESS Pakete. Anschließend bestimmte er die Schwingungsmuster der Moden und verglich seine berechneten Werte mit Raman- und Infrarot-Messungen der gasförmigen, flüssigen und festen THF-Phase.

Eine Modenanalyse mit Interpretation des Infrarot- und Raman-Spektrums wurde von F. Miller[Mil50] an Cyclopentan durchgeführt. Allerdings wurden in dieser Arbeit keine Schwingungsfrequenzen berechnet, sondern es wurden nur die Schwingungsmuster der gemessenen Moden mittels gruppentheoretischer Analysen interpretiert.

Eine geschlossene Diskussion der Dioxolanmoden existiert meines Wissens in der Literatur noch nicht. Daher wurde versucht, die Ergebnisse von THF und CP auf dieses Gastmolekül zu übertragen.

7.1 THF als Gastmolekül

7.1.1 THF und THF-Mischsysteme

Die an THF interessanteste Mode ist ohne Zweifel die intensitätsstarke niederfrequente Mode um 915 cm^{-1} , die sowohl in reinem THF als auch in THF-Clathraten auftritt. Gemessen und interpretiert wurden diese Moden bereits von Tulk[Tu198] und Sloan[Slo02], deren Resultat aber unterschiedlich ausfällt. Tulk bringt sie mit einer Ringatemmode des zyklischen Rings in Verbindung. Dabei handelt es sich um eine C-C-C-C Schwingung mit einem kleinen Beitrag von C-H Streckschwingungen¹, die als eine kollektive Expansion des Rings und damit als eine Atemschwingung gedeutet werden kann. Sloan hingegen interpretiert diese Mode als C-O-C Schwingung des Ringmoleküls².

Zieht man die Arbeit von Cadioli[Cad93] selbst zu Rate, so muss man der Interpretationsweise von Tulk den Vorzug geben. Cadioli interpretiert aufgrund seiner Rechnungen diese Mode als Schwingung der C-Atome des Ringmoleküls. Zusätzlich ist dieser Schwingung ein Anteil einer CH_2 „rocking“-Mode beigemischt.

Weiterhin findet er auch eine C-O-C symmetrische Streckschwingung in diesem Frequenzbereich. Dabei handelt es sich nach den Ergebnissen seiner Messung um eine Schwingung, die beim Abkühlen erst bei Temperaturen knapp oberhalb des Schmelzpunktes von flüssigem THF als niederfrequente Schulter der Ringatemmode bei 895 cm^{-1} in seinen gemessenen Raman-Spektren erkannt werden kann. Bei weiterer Temperaturerniedrigung findet eine Separation der beiden Moden in der festen THF-Phase statt. Diese Modenaufspaltung kann ohne weiteres in dem in Abbildung (6.5) wiedergegebenen niederfrequenten Raman-Spektrum von reinem THF beobachtet werden.

In den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen kann allerdings eine niederfrequente Asymmetrie der Linienform des Hauptpeaks bereits bei Raumtemperatur an flüssigem THF erkannt werden (siehe Abbildung (6.5)). Diese Schulter prägt sich mit sinkender Temperatur weiter aus und ist knapp oberhalb des Schmelzpunktes von THF deutlich zu erkennen. Anzumerken ist, dass mit sinkender Temperatur die Intensität der Ringatemmode bis zum Schmelzpunkt abnimmt, ihre Halbwertsbreite hingegen zunimmt. Nach der Separation der Atem- und der C-O-C Mode in der festen Phase nehmen ihre Halbwertsbreiten ab und bleiben bei weiterer Temperaturerniedrigung nahezu konstant. Die Abbildungen (7.1) und (7.2) geben die Frequenzen und Halbwertsbreiten dieser Moden in Abhängigkeit von der Temperatur wieder.

¹Tulk stützt sich dabei auf eine Normalkoordinatenanalyse von Cadioli[Cad93].

²Im Gegensatz zu Sloan sieht Tulk diese C-O-C Schwingung in einer weiteren intensitätsschwächeren Mode bei 890.8 cm^{-1} .

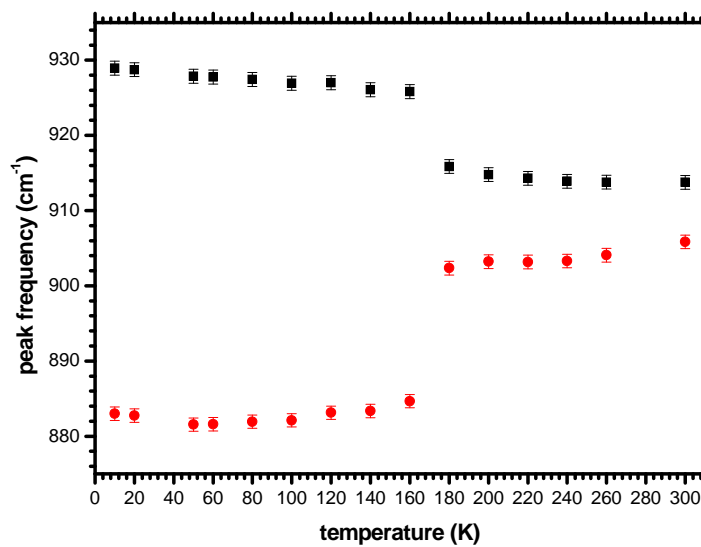


Abb. 7.1: Wiedergabe der Frequenzen der Ringatemmode (Rechtecke) und der C-O-C Schwingung (Kreise) beim Übergang von der flüssigen zur festen Phase an reinem THF in Abhängigkeit von der Temperatur.

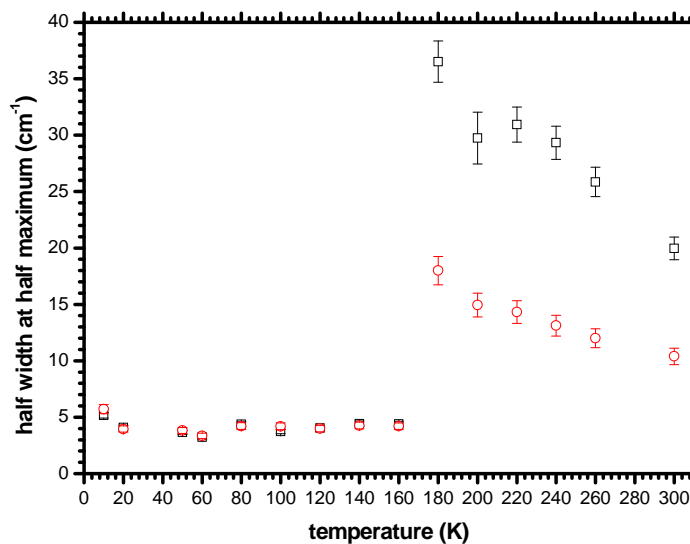


Abb. 7.2: Wiedergabe der Halbwertsbreiten der Ringatemmode (Rechtecke) und der C-O-C Schwingung (Kreise) bei reinem THF in Abhängigkeit von der Temperatur.

Betrachtet man nun diesen Frequenzbereich in THF/Wasser-Mischungen, so zeigen sich zwei Moden bei 916.1 cm^{-1} und 887.7 cm^{-1} (siehe dazu Abbildung (6.17)), die gemäß obiger Zuordnung der Ringatemmode bzw. der symmetrischen C-O-C Streckschwingung entsprechen. Auffallend ist die Frequenzverschiebung³ der Atemmode des THF-Moleküls der Mischung im Vergleich zu flüssigem THF von $+2.1\text{ cm}^{-1}$ bzw. der C-O-C Streck-schwingung von -18.2 cm^{-1} .

Weiterhin zeigt der Frequenzbereich von 1440 bis 1500 cm^{-1} eine uniforme Verschiebung der THF-Moden in der wässrigen Phase zu höheren Frequenzen, dargestellt im Ausschnitt von Abbildung (6.17). Zudem können bei einer Änderung der THF-Konzentration der THF/Wasser-Mischung keine weiteren Verschiebungen der Moden gemessen werden.

Nach Cadioli[Cad93] besteht dieser Bereich aus insgesamt vier Schwingungen, die sich alle auf CH_2 -Biegeschwingungen zurückführen lassen. Die Frequenzen dieser Schwingungen werden nochmals in Tabelle (7.1) wiedergegeben.

THF in cm^{-1}	THF/Wasser 0.5 : 17 in cm^{-1}	THF/Wasser 2 : 17 in cm^{-1}	Schwingungsmuster nach Cadioli[Cad93]
1490.1	1491.7	1491.7	CH_2 -Biegeschwingung
1464	1478.9	1478.7	CH_2 -Biegeschwingung
1460.8	1464.2	1464.8	CH_2 -Biegeschwingung
1447.5	1450.6	1451.2	CH_2 -Biegeschwingung

Tab. 7.1: Darstellung und Zuordnung von niederfrequenten Moden des THF-Moleküls eines Frequenzausschnitts in der reinen flüssigen und in der wässrigen Phase.

Auch die hochfrequenten THF-Moden verschieben sich in wässriger Lösung uniform zu höheren Frequenzen, was in Abbildung (6.18) deutlich zu sehen ist. In Tabelle (7.2) werden die Frequenzen der hochfrequenten Moden von flüssigem THF denen der wässrigen Phase bei zwei verschiedenen THF-Konzentrationen gegenübergestellt.

Die Messungen, aus denen die in Tabelle (7.1) und (7.2) wiedergegebenen Daten gewonnen wurden, fanden bei Raumtemperatur in polarisierter Streuung statt. Zusätzlich wird in den Tabellen die Schwingungsbewegung entsprechend den Rechnungen von Cadioli mit angegeben.

³Positive Frequenzänderungen bedeuten im Folgenden eine Verschiebung zu höheren, negative Frequenzänderungen eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen.

THF in cm^{-1}	THF/Wasser 0.5 : 17 in cm^{-1}	THF/Wasser 2 : 17 in cm^{-1}	Schwingungsmuster nach Cadioli[Cad93]
2983.2	2991.6	2992.1	CH ₂ -Biegeschwingung
2961.4	2965.9	2967.8	CH ₂ -Biegeschwingung
2938.8	2944.1	2943.7	CH ₂ -sym. und asym. Streckschw.
2912.0	2915.9	2915.7	CH ₂ -sym. und asym. Streckschw.
2875.9	2895.4	2894.7	CH ₂ -sym. und asym. Streckschw.
2856.3	2884.6	2883.4	CH ₂ -bend und C-O-C sym. Streckschw.

Tab. 7.2: Darstellung und Zuordnung der hochfrequenten Moden des THF-Moleküls in der reinen flüssigen und in der wässrigen Phase.

In Abbildung (7.3) werden die Spektren dieses Frequenzbereichs der beiden THF/Wasser-Mischungen im Verhältnis von 0.5:17 und 2:17 im Vergleich zu reinem flüssigen THF zur Verdeutlichung nochmals wiedergegeben.

Sowohl in der flüssigen als auch in der wässrigen Phase sind jeweils sechs verschiedene Moden zu erkennen, denen nach Cadioli[Cad93] entsprechende Schwingungsmuster zugeordnet werden können (siehe dazu Tabelle (7.2)). Alle Moden verschieben dabei uniform zu höheren Frequenzen, wobei der Betrag der Frequenzänderung für die einzelnen Moden recht unterschiedlich von 3.7 bis 27.1 cm^{-1} ausfällt. Die höchste Frequenzverschiebung kommt dabei derjenigen Mode zu, bei der nicht nur ein CH₂, sondern auch ein C-O-C Schwingungsanteil vorliegt.

Im Weiteren ist zu erkennen, dass die hauptsächliche Verschiebung der THF-Moden schon bei geringer THF-Konzentration in der THF/Wasser-Mischung stattfindet. Eine weitere Erhöhung der THF-Konzentration führt nur zu marginalen Effekten in der Frequenzverschiebung der beteiligten Moden.

7.1.2 Erklärung der Modenverschiebung

Diese teilweise erhebliche Frequenzverschiebung der hier betrachteten Moden von der reinen flüssigen zur THF/Wasser-Mischung kann in der starken, auf Wasserstoffbrücken basierenden Wechselwirkung des THF-Moleküls mit den ihn umgebenen Wassermolekülen resultieren. So führen nach Cavalcante[Cav03] Wechselwirkungen von H₂O-Molekülen mit zyklischen Molekülen im Allgemeinen zu einer Kompression der Elektronendichte im Ring, so dass die Bindungen der Ringatome sich verkürzen und die Frequenzen von Ringschwingungen in wässriger Lösung ansteigen. Dies ist für alle im vorherigen Abschnitt dargestellten Moden bis auf die C-O-C Schwingung der Fall, deren

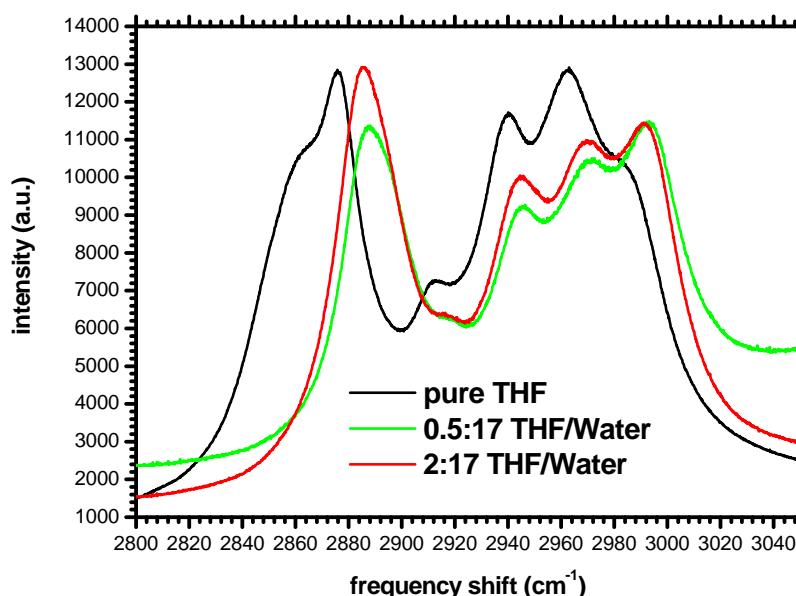


Abb. 7.3: Vergleich eines Frequenzausschnitts von flüssigem THF und zweier THF/Wasser-Mischungen der Konzentrationen 0.5:17 und 2:17. Gemessen wurde in polarisierter Streuung bei Raumtemperatur, die Spektren wurden zum besseren Vergleich skaliert.

Frequenzverschiebung als Einzige negativ ist.

Betrachtet man dazu die Arbeiten von Pimentel und McClellan[Pim60] über Frequenzverschiebungen in wasserstoffbrückegebundenen Systemen, so ist eine negative Frequenzverschiebung erklärbar, wenn die C-O-C Schwingung zu einer Streckung bzw. Verbiegung des Ringes führt. Denn nach seiner Interpretation erfahren wasserstoffbrückegebundene Streck- und Biegeschwingungen negative Frequenzänderungen von ca. 10% ihres Wertes mit einhergehender Vergrößerung ihrer Halbwertsbreite. So kann entsprechend seiner Sichtweise die Anlagerung einer Wasserstoffbrückenbindung an das Sauerstoffmolekül für eine Vergrößerung der C-O Bindungen sorgen, so dass die betrachtete C-O-C Streckschwingung zu negativen Frequenzen verschiebt. In den hier durchgeführten Experimenten misst man eine Frequenzverschiebung von -18.2 cm^{-1} , also gerade 2% des Frequenzwertes bei reinem THF, und eine Änderung der Halbwertsbreite von 19.9 cm^{-1} von reinem THF auf 41.3 cm^{-1} in der THF/Wasser-Mischung.

Diese Hypothese untermauern Molekulardynamik-Rechnungen von P. K. Sahu[Sah04], der die Veränderung der THF-Molekülgeometrie bei der Lösung in Wasser berechnete. Nach seinen Rechnungen vergrößern sich durch Anlagerung einer Wasserstoffbrückenbindung an das Sauerstoffatom des THF-Moleküls die C-O Bindungslängen leicht, während sich die C-C Bindungslängen verkürzen. Somit findet in der Lösung eine

Streckung des Moleküls statt, welche die Frequenzänderung der C-O-C Schwingung im Vergleich zur reinen THF-Phase durch die veränderte Molekülgeometrie erklären kann.

Allerdings wurden, wie im vorangegangenen Abschnitt (siehe (7.1.1)) beschrieben wurde, beide Moden um 915 cm^{-1} bereits von Subramanian und Sloan[Slo02] mittels Raman-Spektroskopie gemessen. Sie ordneten allerdings beiden Moden als Schwingungsmuster eine C-O-C Streckschwingung zu, was in Diskrepanz zu den Arbeiten von Cadioli steht. Dabei handelt es sich nach ihrer Ansicht bei der hochfrequenten Mode um eine reine, bei der niederfrequenten Schulter um eine „hydrierte C-O-C Streckschwingung“. Der Terminus „hydrierte Mode“ meint demgemäß, dass die ursprüngliche C-O-C Schwingung des THF-Moleküls durch Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem Sauerstoff des THFs und einem Wassermolekül in zwei Moden aufspaltet. Trotzdem kann diese Interpretationsweise nicht das Vorhandensein der Schulter in flüssigem THF erklären, da die THF-Moleküle untereinander keine Wasserstoffbrücken ausbilden können.

Somit konkurrieren hier zunächst zwei Ansichten: Handelt es sich bei der in der Mischung ausgeprägten Schulter um eine C-O-C Streckschwingung, die auch bei reinem THF auftritt, oder tatsächlich um eine „hydrierte Ringatemmode“ aufgrund von Wasserstoffbrückenbildungen mit Lösungsmittelmolekülen.

Diesem Modell einer durch Wechselwirkungen hervorgerufenen „hydrierten“ Mode widerspricht eindeutig die Modenanalyse von Cadioli[Cad93], der für diesen Frequenzbereich zwei Moden verschiedenen Ursprungs vorhersagt. Dass es sich um unterschiedliche Moden handelt, zeigen polarisationsabhängige Messungen an THF/Wasser-Mischungen variierender Konzentration, die für beide Moden unterschiedliche Depolarisationsverhältnisse ergeben (siehe dazu Tabelle (6.1)). Zudem ist diese „hydrierte“ Mode in reinem flüssigem THF bei niedrigen Temperaturen als Schulter deutlich erkennbar und kann in den für diese Arbeit durchgeführten Messungen bei Raumtemperatur, bedingt durch die asymmetrische Linienform, erkannt werden. Da die THF-Moleküle untereinander keine Wasserstoffbrücken ausbilden können, muss es sich dabei um eine eigenständige und keine „hydrierte“ Mode handeln.

Betrachtet man das Schwingungsmuster der C-O-C Mode nach den Rechnungen von Cadioli[Cad93] genauer, so besteht diese aus einer symmetrischen C-O-C Streckschwingung mit Beimischungen aus CH_2 -Streck- und Wackelschwingungen. So kann es sein, dass sowohl diese Mode als auch die Ringatemmode im freien, ungestörten THF-Molekül energetisch nicht getrennt sind. Diesen Schluss legen Messungen an gasförmigem THF und THF-Clathrat bei hohen Temperaturen nahe, in denen keine Beimischung der C-O-C Mode in der Linienform der Ringatemmode gefunden wird.

Zudem zeigen konzentrationsabhängige Messungen sehr deutlich, wie sich die C-O-C Mode mit der Hinzugabe von Wasser immer weiter ausbildet (siehe Abbildung (6.22)) und

mit stärkerem Wasseranteil zu niedrigeren Frequenzen verschiebt und damit stärker von der Atemmode separiert. So liegt der Wert der Frequenz der Schulter bei einer molaren THF-Konzentration von 0.05 bei ungefähr 890 cm^{-1} , um bei einer Konzentration von 0.95 einen Wert von 908 cm^{-1} zu erreichen. Die Frequenz der Ringatemmode selbst ändert sich in diesem Konzentrationsintervall von 920.8 cm^{-1} auf 917 cm^{-1} , wobei die gemessene Frequenz bei der molaren Konzentration 1 (reines THF) bei 913.5 cm^{-1} bzw. die der Schulter bei 906 cm^{-1} liegt.

Betrachtet man die Verschiebung der Ringatemmode bzw. der C-O-C Schwingung (siehe dazu die Abbildungen (6.23) und (6.24)), so kann man drei unterschiedliche Bereiche erkennen. Der erste Bereich verläuft von reinem Wasser bis zu einer molaren THF-Konzentration von 0.2⁴. Ist ein einzelnes THF-Molekül nur von Wasser umgeben, so ist die durch die Wasserstoffbrückenbindung induzierte Separation beider Moden am größten. Wird die THF-Konzentration in der Lösung erhöht, so nimmt die Separation beider Moden ab. Offensichtlich ändert die Existenz weiterer THF-Moleküle in der Lösung zum einen die Länge der Wasserstoffbrücken, zum anderen ändern sich die Bindungslängen im THF-Molekül im Vergleich zum freien THF-Molekül weniger stark.

Auch im Bereich der molaren THF-Konzentration von 0.2 bis 0.66 setzt sich die Abnahme des Frequenzabstandes beider Moden weiterhin fort, allerdings verläuft das Zulaufen beider Frequenzen mit einer geringeren Steigung, der Einfluss weiterer THF-Moleküle auf eine Verringerung der Länge der Wasserstoffbrückenbindung ist weiter vorhanden, nur sind seine Auswirkungen geringer.

Dabei entspricht eine THF-Konzentration von 0.66 dem Fall, wo zwei THF-Moleküle einem H_2O -Molekül gegenüberstehen. Mikroskopisch können die Wassermoleküle sich so anordnen, dass sie über Wasserstoffbrücken zwei THF-Moleküle aneinanderbinden.

Oberhalb der molaren THF-Konzentration von 0.66 wird die Ringatemmode selbst von den Wassermolekülen überhaupt nicht mehr beeinflusst und ihre Frequenz bleibt annähernd konstant. Allein die C-O-C Mode wird noch leicht beeinflusst, wobei deren Wert mit steigender Konzentration kontinuierlich auf ihren Wert in reinem THF zuläuft, indem nur noch THF/THF-Wechselwirkungen zur Herausbildung dieser Mode in der reinen THF-Flüssigkeit beitragen.

Die Linienbreite nimmt mit sinkender Konzentration bei beiden Moden zu, weil die Wasserstoffbrückenbindungen fluktuieren und für eine Linienverbreiterung der von ihnen beeinflussten Moden sorgen. Erst unterhalb der molaren THF-Konzentration von 0.2, ab der die THF-Moleküle voneinander isoliert sind, bleibt die Linienform beider Moden konstant, weil die intrinsische Lebensdauer der Wasserstoffbrücken erreicht ist.

⁴Diese Konzentration entspricht ungefähr einem THF-Molekül, dem vier H_2O -Moleküle gegenüberstehen.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit (siehe dazu die Abbildungen (6.26) und (6.27)) dieser beiden Moden einer THF/Wasser-Mischung der Konzentration 1:17, so nimmt die Frequenz der Ringatemmode mit sinkender Temperatur zu, die der C-O-C Schwingung hingegen ab, wobei die Halbwertsbreiten dieser beiden Moden nahezu konstant bleiben. Erklären kann dies die zunehmende Unbeweglichkeit der THF-Moleküle und der H₂O-Moleküle der Lösung. Die Wasserstoffbrücke sorgt aufgrund der thermisch bedingten Abnahme der Eigenbewegungen der Moleküle für eine stärkere Ringverzerrung, womit die Frequenzverschiebung der C-O-C Mode zunimmt.

Die Konstanz der Linienbreite zeigt, dass die Wasserstoffbrückenbindungen bereits bei Raumtemperatur eine größere Lebensdauer im Vergleich zur Schwingungsfrequenz besitzt, so dass ein Absenken der Proben temperatur keinen Einfluss auf die Linienform hat.

Allerdings zeigen beide Moden bei einer Unterkühlung auf $T = 260$ K einen Sprung, der entgegengesetzt der bisherigen Bewegung verläuft und mit der beginnenden Clathrierung des Systems erklärt werden kann. Die Wassermoleküle bilden wasserstoffbrückengebundene Käfige um das THF-Molekül aus, so dass keine Wasserstoffbrückenbindungen mehr mit den THF-Molekülen eingegangen werden. Dennoch ist die Wechselwirkung zwischen THF-Wasser noch so hoch, dass beide Moden zwar noch separieren, ihr Frequenzabstand aber abgenommen hat.

Es sei zudem erwähnt, dass in der festen Phase beide Moden voneinander deutlich getrennt existieren (siehe Abbildung (7.1)). Dort sitzen die THF-Moleküle auf festen Positionen, so dass die nun fixierten THF-THF-Wechselwirkungen für eine Aufspaltung sorgen. Reorientierungen des THF-Moleküls finden nicht mehr statt, womit sich die schmale Linienbreite beider Moden erklärt.

Die hochfrequenten THF-Moden sowie die Moden des zweiten betrachteten niederfrequenten Ausschnitts, die sich vor allem aus CH₂ Streck- und Biegeschwingungen zusammensetzen (Tabelle (7.2) und (7.1)), verschieben in der wässrigen Lösung uniform zu höheren Frequenzen. Diese Verschiebung kann durch veränderte Umgebungsbedingungen der Schwingungen der CH-Bindungen erklärt werden[Her02]. Durch die umgebenden Wassermoleküle reduziert sich die Bindungslänge der an den zyklischen Ring angelagerten H-Atome, so dass die Schwingungsfrequenzen zu höheren Werten verschieben.

7.1.3 THF-Clathrat

Im Clathrat bei hohen Temperaturen ist im Gegensatz zu den THF/Wasser-Mischungen im Bereich um 915 cm^{-1} keine zweite Mode auf der niederfrequenten Seite der Ringatemmode zu erkennen (siehe dazu Abbildung (6.39)). Das Verschwinden der niederfrequenten

Mode im Clathrat führt Sloan darauf zurück, dass nun keine Wasserstoffbrückenbindungen mehr mit den THF-Molekülen existieren und somit im Clathratkäfig nur noch leichte Wechselwirkungen mit den umgebenen Wassermolekülen bestehen[Slo02].

Auch im hier favorisierten Modell der Existenz zweier Moden, ist das Verschwinden der C-O-C Mode im Clathrat bei Temperaturen knapp unterhalb der Clathrierungstemperatur erklärbar. Wie im letzten Absatz dargelegt wurde, existieren dann keine Wasserstoffbrückenbindungen mehr zwischen dem THF-Molekül und den H₂O-Molekülen. Die THF-Moleküle sind zudem in ihren Käfigen weitgehend isoliert, auch THF-THF-Wechselwirkungen wie in der Flüssigkeit können nicht mehr stattfinden. Allein van-der-Waals und elektrostatische Wechselwirkungen mit den Wirtsmolekülen sind möglich. Da zudem die Protonen des Wassers stark fluktuieren, hebt sich das elektrostatische Potenzial in der Mitte des Käfigs auf[Dav71], so dass sich das THF-Molekül quasi frei bewegen kann. Allein seine Translationsbewegungen werden behindert.

Erst mit abnehmender Temperatur steigen die Wechselwirkungen mit der Käfigumgebung, weil die Wassermoleküle zunehmend unbeweglicher werden und sich das elektrostatische Potenzial in der Käfigmitte nicht mehr gegenseitig aufhebt, so dass die Atemmode asymmetrischer wird, weil die C-O-C Mode sich abzuseparieren beginnt (siehe dazu Abbildung (6.39)) und unterhalb von $T = 100$ K als eigenständige Mode auftritt. Wiedergegeben wurde dieser Aufspaltungsprozess bereits in den Abbildungen (6.41) und (6.42).

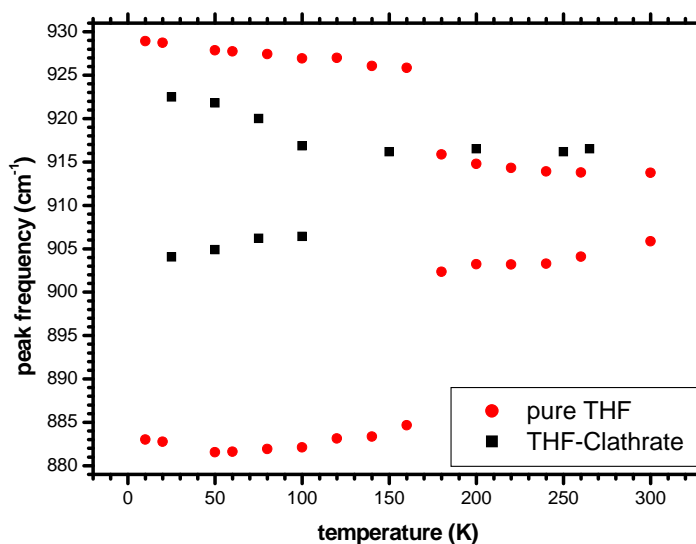


Abb. 7.4: Vergleich der gemessenen Peakfrequenzen der Ringatemmode und der C-O-C Schwingung bei reinem THF und THF-Clathrat in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Kreis steht für reines THF, das Quadrat für THF-Clathrat.

Vergleicht man diese Aufspaltung im Clathrat mit der von reinem THF (Abbildung (7.4)), so findet diese Modenaufspaltung im THF-Clathrat wie schon erwähnt bei 100 K also ca. 60 K unterhalb des Gefrierpunktes von reinem THF statt. Weiterhin erkennt man, dass die Modenaufspaltung in reinem THF stärker ausfällt. Dies ist nicht verwunderlich, da durch den Erstarrungsprozess die THF-Moleküle feste Kristallpositionen einnehmen und auch Reorientierungsbewegungen nicht mehr möglich sind.

Im Clathrat erfolgt die Reorientierungsbehinderung der Gäste durch das Ausfrieren der Protonenbewegung kontinuierlicher. Auch ist die Stärke der Wechselwirkung nicht so groß wie im THFC-Kristall, so dass die Aufspaltung beider Moden nicht ganz so stark ausfällt. Zudem kann das THF-Molekül im Clathrat bei allen hier gemessenen Temperaturen nahezu isotrop reorientieren, allerdings wird diese Bewegung mit abnehmender Temperatur zunehmend behindert und das THF-Molekül nimmt bestimmte Vorzugsorientierungen ein.

Auch handelt es sich bei dieser Mode nicht um die einzige Schwingung, die bei Erniedrigung der Umgebungstemperatur aufspaltet. Fleyfel und Devlin[Fle91] haben in Infrarot-Streuexperimenten an THF-Hydraten eine solche Aufspaltung einer Gastschwingung bei 1074 cm^{-1} beobachtet. Diese Schwingung, die sie mit einer C-O Streckschwingung in Verbindung bringen, setzt sich nach Cadioli[Cad93] aus einer asymmetrischen C-O-C Streckschwingung, einer Ringkrümmungs- und C-C Ringstreckschwingung zusammen. Die Linienform wird in ihren Experimenten unterhalb von 80 K asymmetrisch und bei weiterer Temperaturerniedrigung bildet sich auf ihrer hochfrequenten Seite eine Schulter aus.

Diese Mode kann wegen ihrer Raman-Inaktivität in den für diese Arbeit durchgeführten Messungen nicht beobachtet werden. Allerdings zeigt eine benachbarte Mode bei 1032 cm^{-1} eine ähnliche Aufspaltung (siehe Abbildung (6.38)), deren Schwingungsmuster nach Cadioli[Cad93] einer Summe von Ringstreck- und Ringkrümmungsschwingungen, denen C-H Streck- und Drehschwingungsanteile beigemischt sind, entspricht.

Abbildung (7.5) zeigt einen Frequenzausschnitt um diesen Frequenzbereich von THF-Hydrat, in dem zu sehen ist, dass sich um 100 K eine hochfrequente Schulter ausbildet, die der Abspaltung dieser zweiten Mode entspricht. Die Schwingungsfrequenz dieser Mode in Abhängigkeit von der Temperatur wird in Abbildung (7.6) wiedergegeben. Auch hier liegt die Temperatur der Modenseparation bei 100 K.

Zu beachten ist, dass bei reinem THF eine solche Aufspaltung nicht zu erkennen ist (siehe dazu Abbildung (6.4)). Die vergleichbare Mode ändert dort allein beim Übergang in die feste Phase bei $T = 160\text{ K}$ ihre Frequenz von 1028.7 cm^{-1} auf 1036.8 cm^{-1} .

Betrachtet man den niederfrequenten Bereich von THF-Hydrat genauer (siehe Abbildung (6.39)), so handelt es sich bei den eben geschilderten Modenaufspaltungen nicht um die

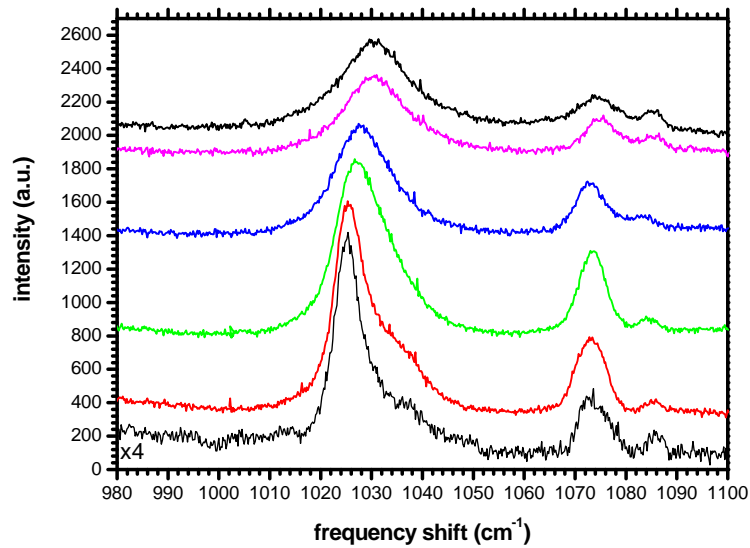


Abb. 7.5: Frequenzausschnitt von THF-Clathrat Spektren, in denen die Modenaufspaltung der im Text beschriebenen Schwingung bei 1032 cm^{-1} gezeigt wird. Die Spektren wurden in polarisierter Streugeometrie aufgenommen und wurden zwecks Übersichtlichkeit längs der Intensitätsachse verschoben. Die Temperatur der Spektren beträgt von oben nach unten 150, 120, 100, 75, 50 und 25 K.

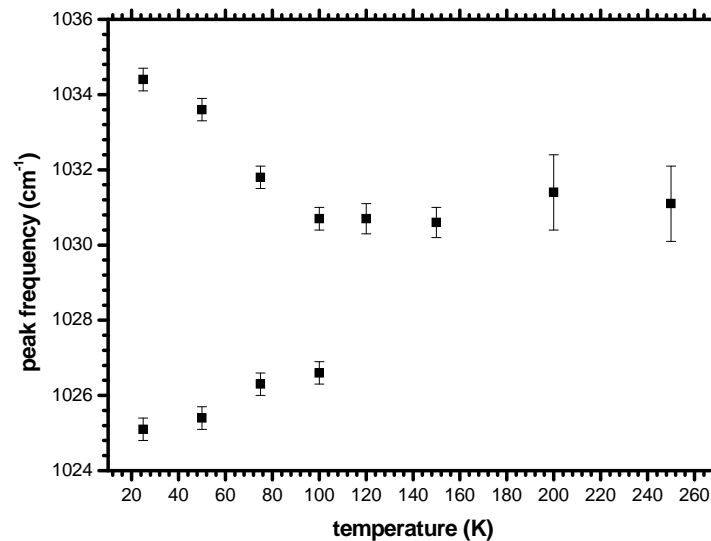


Abb. 7.6: Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz der in Abbildung (7.5) gezeigten Mode.

einzigem. Weiterhin spaltet auch der Peak bei 1185 cm^{-1} , die breite Bande bei 1250 cm^{-1} , sowie die Struktur oberhalb des scharfen Peaks bei 1450 cm^{-1} beim Absenken der Temperatur bei etwa 100 K in mehrere Moden auf.

Im Gegensatz zum Phasenübergang von flüssigem zu festem THF, bei dem ebenfalls schärfer werdende Moden sowie einige Modenaufspaltungen zu erkennen sind (siehe Abbildung (6.4)), ist dieser Prozess im Clathrat nicht so deutlich ausgeprägt, d.h. die Moden werden nie so scharf wie in festem THF und Modenverschiebungen erstrecken sich im Clathrat nur über wenige Wellenzahlen.

Auch die hochfrequenten THF-Moden im Clathrat werden mit abnehmender Temperatur schärfer und verschieben sich teilweise leicht. Zudem scheinen auch hier wieder Modenaufspaltungen vorzuliegen, da das hochfrequente Tieftemperaturspektrum offensichtlich aus mehr Schwingungen besteht als das vergleichbare Spektrum bei hohen Temperaturen (siehe Abbildung (6.47)).

Tulk[Tul98] THF-Clathrat in cm^{-1}	Cadioli[Cad93] reines THF (fl.) in cm^{-1}	Clathrat $T = 270\text{ K}$ in cm^{-1}	Clathrat $T = 50\text{ K}$ in cm^{-1}	THF $T = 297\text{ K}$ in cm^{-1}
2863	2860	2863.7	2857.5	2857.3
2883	2875	2879	2878.2	2876.5
2920	2913	2912.5	2914.4	2912.7
			2927.9	
2935	2941	2942.9	2942.2	2939.2
2950	2962	2964.5	2964.9	2962.2
	2972		2982.1	
2989	2984	2994.5	2990.8	2985.8

Tab. 7.3: Vergleich der hochfrequenten Moden von THF und THF-Hydrat mit den Werten von Cadioli[Cad93] und Tulk[Tul98].

Eine Zusammenstellung der gemessenen hochfrequenten THF-Moden im Clathrat bei 279 K und 50 K zeigt Tabelle (7.3). Diesen werden die Werte von eigenen Messungen an flüssigem THF, Messungen aus der Literatur von Cadioli[Cad93] an flüssigem THF und von Tulk[Tul98] an THF-Hydrat gegenübergestellt⁵. Die Temperaturen, bei der die jeweiligen Messungen stattfanden, sind in dieser Tabelle wiedergegeben. Bei all diesen Schwingungen handelt es sich entsprechend der Normalkoordinatenanalyse von

⁵Zu beachten ist, dass Tulk die Aufspaltung der hochfrequenten Clathratmoden bei tiefen Temperaturen nicht gesehen hat.

Cadioli[Cad93] um Kombinationen aus symmetrischen und asymmetrischen CH_2 Streck-schwingungen.

7.1.4 Interpretation

Betrachtet man Neutronenstreudaten an THF-Clathrat, die in den Kapiteln (5.2) beschrieben wurden, so verringert sich kontinuierlich mit abnehmender Temperatur der Gitterparameter des THF-Hydrates, welches unterhalb von 100 K zu einer Änderung der Dynamik führt, die von Dielektrischer Spektroskopie[Haw66],[Gou73], Wärmekapazitätsmessungen[Yam87] sowie NMR-Daten[Garg74],[Jac96],[Kir00] bezeugt wird (siehe dazu auch die Kapitel (5.4) bis (5.5)).

Dabei handelt es sich um eine Änderung des Reorientierungsverhaltens des Gastmoleküls, welches unterhalb dieser Temperatur nur noch äußerst behinderte Bewegungen ausführen kann.

Auch legen Neutronenstreuexperimente nahe, dass das THF-Molekül bei tiefen Temperaturen nur noch bestimmte Orientierungen in den Käfigen einnimmt[Jon03], womit die Änderung in der Reorientierungsdynamik erklärt werden kann.

Diese Änderung der Gastdynamik kann durch den Nachweis diverser Modenaufspaltungen an THF-Hdyrat um 100 K nachgewiesen werden.

Weil es sich dabei um keinen kollektiven Prozess handelt, ist die Peakaufspaltung der THF-Moden unabhängig von der Gast-Konzentration, das in Abbildungen (6.43) am Beispiel der Ringatemmode gezeigt wurde.

7.2 CP als Gastmolekül

Die Raman-Spektren von Cyclopentan-Clathrat sind denen von THF-Clathrat sehr ähnlich. Allerdings sind deutlich weniger Moden zu sehen, wobei zwei davon in analoger Weise bei Erniedrigung der Temperatur aufspalten. Diese beiden Schwingungen liegen im Clathrat der Temperatur von 250 K bei den Werten 896cm^{-1} und 1040cm^{-1} . Ihre Aufspaltung bei Temperaturniedrigung ist in den Spektren von Abbildung (6.49) deutlich zu sehen.

Bei diesen Moden handelt es sich nach Miller[Mil50] um zwei kollektive Ringschwingungen, die in der Ringebene stattfinden und ebenso wie bei THF mit der Ringatemmode in Verbindung gebracht werden können. Allerdings unterscheiden sich beide Moden in ihrer Symmetrie, die Schwingung bei 896cm^{-1} besitzt eine A'_1 , die bei 1040cm^{-1} eine E'_2 -Symmetrie, wobei Miller dem CP-Molekül die Punktgruppe D_{5h} zuordnet.

Alle weiteren niederfrequenten Moden werden mit abnehmender Temperatur schärfer bzw. bilden sich aus dem Untergrund heraus, wobei ihre Intensität sehr niedrig bleibt. Neben niederfrequenten Moden des Wirtsgitters bei 800 und 1550cm^{-1} scheint der scharfe Peak bei 715cm^{-1} Verunreinigungen mit nicht clathriertem CP zu entsprechen (siehe dazu Abbildung(6.49)).

Betrachtet man die Aufspaltung der Mode bei 896cm^{-1} genauer, so findet eine Modenaufspaltung bei ungefähr 160 K statt (siehe Abbildung (6.51)). Die gemessene Linienform scheint bereits bei hohen Temperaturen aus zwei verschiedenen Moden zusammengesetzt zu sein, die mit sinkender Temperatur zu separieren beginnen, so dass sich bei 200 K eine deutliche niederfrequente Schulter herausbildet. Erniedrigt man die Temperatur weiter, so verschwindet diese Schulter wieder und es bildet sich eine andere hochfrequente Schulter aus, die sich unterhalb von 130 K absplattet. Nach der Separation scheint sich an der Mode der niedrigeren Frequenz wieder eine niederfrequente Schulter gebildet zu haben. Die Halbwertsbreiten der beteiligten Schwingungen zeigen, wie schon bei THF-Hydrat, am Aufspaltungspunkt ein Maximum (Abbildung (6.52)).

Vergleicht man das Spektrum von reinem CP (Abbildung (6.15)), so ist beim Übergang von der flüssigen zur festen Phase auch eine ebensolche Aufspaltung der Ringatemmode zu erkennen. Dort bildet sich eine hochfrequente Schulter aus, die unterhalb des Gefrierpunktes separiert. Ein Vergleich zwischen den Frequenzen der Ringatemmode von reinem CP und CP-Hydrat gibt Abbildung (7.7) wieder.

Wie auch bei THF-Clathrat findet sich eine zweite Mode, die bei einer Temperatur von 100 K aufspaltet und deren Schwingungsfrequenzen in Abbildung (7.8) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen werden. Diese Mode entspricht, wie bereits erwähnt, nach Miller[Mil50] einer ebenen Ringschwingung der E'_2 -Symmetrie.

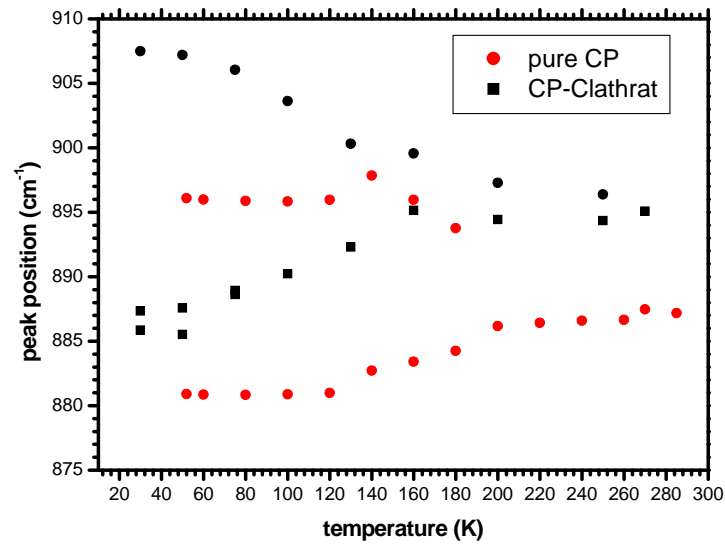


Abb. 7.7: Vergleich der gemessenen Peakfrequenzen der Ringatemmode in reinem CP (Kreise) und CP-Clathrat (Quadrate) in Abhängigkeit von der Temperatur.

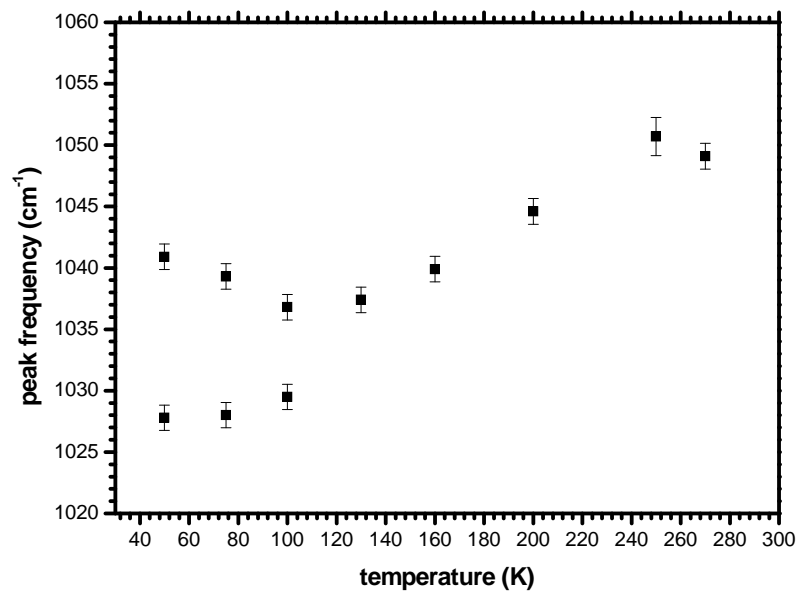


Abb. 7.8: Peakfrequenz der höherfrequenten Atemmode unterschiedlicher Symmetrie in CP-Clathrat in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die hochfrequenten Clathratmoden werden wie auch bei THF-Clathrat mit sinkender Temperatur deutlicher und schärfer, wobei sie eine ähnliche Struktur aufweisen. Auch sie sind aus symmetrischen und asymmetrischen CH_2 Streckschwingungen zusammengesetzt. So zeigt Tabelle (7.4) einen Vergleich der hochfrequenten Moden von CP- und THF-Clathrat.

THF-Clathrat $T = 275 \text{ K}$ in cm^{-1}	THF-Clathrat $T = 275 \text{ K}$ in cm^{-1}	CP-Clathrat $T = 270 \text{ K}$ in cm^{-1}	CP-Clathrat $T = 50 \text{ K}$ in cm^{-1}	CP rein THF $T = 300 \text{ K}$ in cm^{-1}
2863.7	2857.4		2868	
2879	2878.2	2874.2	2875.3	2870.2
			2898	
		2905.7	2904	2903.5
2912.5	2914.8		2912.1	2916.5
	2927.6		2925.6	
2942.9	2943.7		2942	2943.6
2964.5	2961.2		2965.2	2970.2
2994.5	2982.7	2980.4	2985.1	

Tab. 7.4: Darstellung und Zuordnung der hochfrequenten CP- und CP-Clathratmoden im Vergleich zu THF und THF Clathrat.

7.2.1 Interpretation

Auch in CP-Clathrat ändert sich die Gast-Wirtsdynamik mit sinkender Temperatur, welche anhand der zwei aufspaltenden CP-Hydratmoden beobachtet werden kann. Allerdings finden diese Modenaufspaltungen bei unterschiedlichen Temperaturen statt. So wird für die Aufspaltungstemperatur der Ringschwingung der Symmetrie A'_1 eine Temperatur von ca. 140 K, für die Ringschwingung der Symmetrie E'_2 hingegen ein Wert von 100 K gemessen. Offensichtlich werden beide Moden durch die Wechselwirkung mit dem Wirtsgitter unterschiedlich beeinflusst, so dass die Aufspaltung der nach Miller vollsymmetrischen Mode bei höheren Temperaturen erfolgt.

Auch zeigt die Aufspaltung dieser beiden unterschiedlichen Ringschwingungen des Cyclopentans, dass die elektrostatische Feldverteilung im Käfig so stark ist, dass auch unpolare Moleküle auf Vorzugsorientierungen gezwungen, ihre Reorientierung behindert und die Bindungslängen verändert werden.

7.3 DX als Gastmolekül

Dioxolan weist im Vergleich zu THF und CP wesentlich mehr und gleichzeitig intensivere Moden auf. Dennoch lassen sich aus der Vielzahl von gemessenen Schwingungen Ähnlichkeiten zu THF- und CP-Clathrat feststellen, so dass im Folgenden korrespondierende Frequenzbereiche untersucht werden.

7.3.1 Reines DX und DX/Wasser-Mischungen

Dioxolan besitzt in dem Frequenzbereich, in dem die Ringatemmode des THF-Moleküls liegt, bei Raumtemperatur zwei Schwingungen, deren Frequenzen bei 937.8 cm^{-1} und 959.5 cm^{-1} liegen, wobei die höherfrequenter eine wesentlich geringere Intensität aufweist und daher nur als Schulter zu erkennen ist. Mit sinkender Temperatur separieren diese Moden, bis sie bei 170 K ein wenig oberhalb des Gefrierpunktes von DX die Werte 930 cm^{-1} und 968 cm^{-1} einnehmen (siehe dazu Abbildung (6.10)). Beim Übergang in die feste Phase bilden sich in diesem Frequenzbereich eine Vielzahl neuer, aber intensitätsschwacher Moden aus.

Bei der Hinzugabe von Wasser in flüssiges DX beginnen diese beiden DX-Moden ebenfalls zu separieren (siehe dazu Abbildung (6.20)). So entspricht ihre Frequenz bei einer DX/Wasser-Konzentration von 1:17 den Werten 934.9 cm^{-1} und 964.7 cm^{-1} , womit die beiden Moden eine Frequenzverschiebung in der wässrigen von -2.81 cm^{-1} bzw. $+5.24\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zur flüssigen Phase besitzen. Weiterhin bildet sich in der wässrigen Phase bei der Mode mit der kleineren Frequenz auf ihrer niederfrequenten Seite eine Schulter aus.

Durch Vergleich mit THF und CP könnte man den Moden dieses Frequenzbereichs ebenfalls das Schwingungsmuster von Ringschwingungen zuordnen. Bei den Moden, die in der wässrigen Phase zu niedrigeren Frequenzen verschieben, wären vor allem C-O Streckmoden beteiligt, weil die Sauerstoffatome wie bei THF als Partner für Wasserstoffbrückenbindungen fungieren können.

Ebenfalls wird auch eine Frequenzverschiebung der hochfrequenten Moden zu höheren Werten beobachtet. Bei ihnen handelt es sich in Analogie ausschließlich um CH_2 Streck-schwingungen.

Konzentrationsabhängige Messungen zeigen, dass die Mode bei 936 cm^{-1} mit abnehmender DX-Konzentration ihre Frequenz nahezu beibehält, während ihre niederfrequente Schulter mit abnehmender DX-Konzentration zu kleineren Frequenzen verschiebt (siehe dazu die Abbildungen (6.29) und (6.30)). Dabei ist die Verschiebung unterhalb der molaren DX-Konzentration von 0.2 am größten, weil hier die DX-Moleküle fast ausschließlich

von Wasser umgeben sind und wie bei den THF/Wasser-Mischungen die gebildeten Wasserstoffbrücken für die Frequenzverschiebung sorgen. Die Verschiebung nimmt mit zunehmender DX-Konzentration ab, weil durch die Zunahme von DX-Molekülen die Länge der Wasserstoffbrücken abnimmt und so die Schwingungsfrequenz sich zu größeren Werten verschiebt.

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit dieser Moden ist keine bedeutende Frequenzverschiebung der beteiligten Moden feststellbar. Allein die Frequenz der niederfrequenten Schulter verschiebt leicht zu kleineren Frequenzen, weil die thermische Anregung beider Molekülsorten geringer wird und die Wasserstoffbrücken für stärkere Änderungen in den Bindungslängen sorgen.

7.3.2 DX-Clathrat

Auch in Dioxolan-Clathrat findet man sowohl eine deutlichere Ausprägung von Moden als auch Modenaufspaltungen mit abnehmender Proben temperatur. Insgesamt kann eine solche Aufspaltung im niederfrequenten Bereich bei drei Schwingungen beobachtet werden, nämlich bei 940cm^{-1} , 1220cm^{-1} und 1480cm^{-1} (siehe Abbildung (6.56)). Alle anderen niederfrequenten Moden werden mit sinkender Temperatur nur schärfer bzw. bilden sich aus dem breiten strukturarmen Untergrund aus. Im Weiteren ist für den Bereich von 850cm^{-1} bis 1100cm^{-1} ein Ausschnitt wiedergegeben (Abbildung (6.57)), der die Herausbildung einer niederfrequenten Schulter der Mode bei 942cm^{-1} beschreibt. Dabei handelt es sich um dieselbe Mode, bei der sich in den DX/Wasser-Mischsystemen bereits eine niederfrequente Schulter bei 912cm^{-1} herausgebildet hat.

Betrachtet man nun die Temperaturabhängigkeit der drei Frequenzen zwischen 930 und 960cm^{-1} , so nimmt die Frequenz der höherfrequenten Mode mit sinkender Temperatur kontinuierlich zu, während die niederfrequenter Mode erst eine negative Frequenzverschiebung bis 30K aufweist, um bei noch tieferen Temperaturen sich wieder zu höheren Frequenzen zu verschieben. Dies kann der Auftragung der Peakfrequenzen in Abbildung (6.60) entnommen werden. Man erkennt die Herausbildung der Schulter unterhalb von 50K , d.h. deutlich unterhalb der Werte von THF- und CP-Clathrat. Auch bei den anderen Modenaufspaltungen im niederfrequenten Bereich ist die Aufspaltungstemperatur deutlich niedriger (Abbildung (6.57)).

Zudem zeigen die hochfrequenten DX-Clathratmoden eine weitaus stärkere Vielfältigkeit als die der anderen beiden Clathrat-Hydrate. Auch hier finden sich Modenaufspaltungen, wie bei 2870cm^{-1} , 2950cm^{-1} und 2970cm^{-1} (siehe dazu Abbildung (6.63)). Dabei findet diese Aufspaltung ebenso unterhalb von 50K statt.

Insgesamt sorgt die veränderte Struktur von Dioxolan für eine vielfältige Modenaufspaltung. Dies kann damit zusammenhängen, dass aufgrund der komplizierteren geo-

metrischen Struktur dieses Moleküls es wesentlich schwieriger ist, die Bewegung des Moleküls auf gewisse Vorzugsorientierungen im Clathrat-Käfig zu beschränken. So besitzt DX im Vergleich zu THF eine kleinere Pseudorotations-Barriere und kleinere Trägheitsmomente[Jac96]. Dadurch ist es schwieriger, seine Bewegung zu behindern. Somit erfolgt eine Änderung seiner Dynamik, die sich in den Linienaufspaltungen niederschlägt, erst bei tieferen Temperaturen.

7.4 Die Wirtsmoden

Das dreiatomige H_2O -Molekül besitzt in der Gasphase bekanntlich drei Schwingungen, die aufgrund ihrer starken Intensität sehr einfach gemessen werden können und deren Frequenzen und Schwingungsmuster in Tabelle (7.5) wiedergegeben werden. Dennoch gestaltet sich die Zuordnung der Moden von H_2O im Raman-Spektrum sowohl in seiner flüssigen als auch festen Phase äußerst schwierig, weil die Moleküle untereinander Wasserstoffbrückenbindungen eingehen und dadurch die Anzahl der möglichen Schwingungen um ein Vielfaches erhöhen können.

ν_1	ν_2	ν_3
3657 cm^{-1}	1595 cm^{-1}	3756 cm^{-1}
symmetrische Streckschwingung	Deformations-schwingung	asymmetrische Streckschwingung

Tab. 7.5: Schwingungsfrequenzen und Schwingungsmuster des H_2O -Moleküls in der Gasphase.

So findet man nach Carey[Car98] in Wasser sieben fundamentale intramolekulare Vibrationsbanden und neun intermolekulare Banden. Man spricht von Banden, weil alle reinen Schwingungszustände inhomogen verbreitert werden, da die Werte von Bindungslänge und Bindungswinkel aufgrund der starken zwischenmolekularen Wechselwirkung breit verteilt sind.

Insgesamt teilt sich das Spektrum von Wasser in vier Banden auf[Car98], denen folgende Schwingungsmuster zugerechnet werden können:

- 60 cm^{-1} bis $120\text{ cm}^{-1} \cong$ Translationsbewegungen der H_2O -Moleküle.
- 400 cm^{-1} bis $800\text{ cm}^{-1} \cong$ Librationsbewegungen des H_2O -Moleküls.
- 1500 cm^{-1} bis $1650\text{ cm}^{-1} \cong$ O-H Biegeschwingungen.
- 3000 cm^{-1} bis $3700\text{ cm}^{-1} \cong$ O-H Streckschwingungen.

Die Librationsbewegungen des H_2O -Moleküls und die O-H Biegeschwingungen führen im Raman-Spektrum jeweils nur zu einem breiten konturlosen Buckel, der nach Carey[Car98] aus drei bzw. zwei Komponenten besteht, denen bei einer Temperatur von 22°C die Frequenzwerte 430 , 650 und 795 cm^{-1} (für die Librationsbewegung) bzw. 1581 und 1641 cm^{-1} (für die O-H Biegeschwingung) zugeordnet werden können.

Der hochfrequente Bereich von 3000 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} , der aus den OH-Streckschwingungen ν_1 mit der Symmetrie A_1 und ν_3 mit der Symmetrie B_1 (siehe dazu

Tabelle (7.59) des reinen Moleküls gebildet wird, kann nach Carey[Car98] mit fünf Gauß-Funktionen angefitet werden, deren Frequenzen den Werten 3051, 3233, 3393, 3511 und 3628 cm^{-1} entsprechen.

Vergleicht man die hochfrequenten Moden von flüssigem H_2O und der THF/Wasser-Mischung (Abbildung (7.99), so erkennt man, dass die Bande um 3200 cm^{-1} im Verhältnis zur Bande bei 3350 cm^{-1} in der Mischung geringer wird.

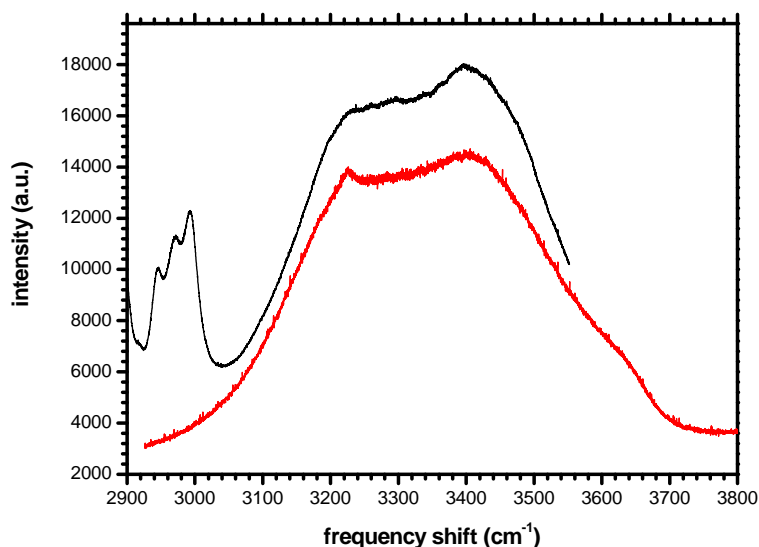


Abb. 7.9: Vergleich von Wasser (untere Kurve) und einer THF/Wasser-Mischung (obere Kurve) im molaren Verhältnis 1:17, gemessen bei Raumtemperatur in polarisierter Streugeometrie.

Dieser Intensitätsunterschied könnte ein Zeichen dafür sein, dass sich das Wasser in der wässrigen THF-Lösung bereits in Käfigvorstufen um die gelösten Moleküle anlagert. Somit könnte die mit dieser Anlagerung verbundene Spreizung der H-O-H Bindungen⁶ für die Intensitätsverschiebung sorgen.

Im Vergleich von Wasser zu Eis (siehe dazu Abbildung (6.67)) fällt auf, dass sich die hochfrequenten Moden im Eis zu kleineren Werten verschieben und bei weiterer Temperaturerniedrigung in der Eisphase zunehmend schärfer werden. Da Energien von wasserstoffbrückegebundenen Streckschwingungen zu niedrigeren Werten verschieben, wenn sich der Bindungsabstand vergrößert[Pim60], scheint diese Frequenzverschiebung ein Anzeichen der größeren Abstände der Wassermoleküle und damit auch der Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen in der Eisphase aufgrund ihrer geringeren Dichte zu sein.

⁶Siehe dazu auch die Rechnungen von Sahu[Sah04], der eine Erhöhung des H-O-H Bindungswinkels der an die THF-Moleküle angelagerten Wassermoleküle berechnete.

Tabelle (7.6) gibt die hochfrequenten Moden von hexagonalem Eis wieder. Wie bei Wasser bilden die Streckschwingungen ν_1 und ν_3 des reinen H_2O -Moleküls alle gemessenen Schwingungspeaks. Die Zusammensetzung der hochfrequenten Bande wurde dabei der Arbeit von E. Whalley[Wha77] entnommen.

ν_1 in Phase	ν_1 gegenphasig	ν_3 TO	ν_3 LO
3083 cm^{-1}	3420 cm^{-1}	3209 cm^{-1}	3323 cm^{-1}

Tab. 7.6: O-H Streckschwingungen von hexagonalem Eis. Die Angaben wurden nach der Arbeit von Whalley[Wha77] zusammengestellt.

Vergleicht man die Moden von hexagonalem Eis mit denen der drei hier untersuchten Clathrate, so manifestieren sich im gemessenen Frequenzbereich der Raman-Spektren der Clathrate alle korrespondierenden H_2O -Schwingungen, wie in den Spektren von Kapitel (6.4) dargestellt.

Ein Vergleich der Peakpositionen der hochfrequenten Moden von Clathrat und Eis wird in Abbildung (7.10) wiedergegeben.

Man erkennt deutlich, dass sich die Schwingungen des Wirtsgitters bei unterschiedlicher Gastbesetzung nicht von denen von hexagonalem Eis unterscheiden. Somit muss die Clathrat-Wirtsstruktur mit hexagonalem Eis solche Gemeinsamkeiten besitzen, dass sich die Frequenzen der O-H Streckschwingungen nicht signifikant ändern.

Obwohl sich die Bindungswinkel ändern, hat dies keinerlei Auswirkungen auf die H_2O -Schwingungen. Als Nachsatz sei angemerkt, dass auch im Raman-Spektrum zwischen kubischem und hexagonalem Eis nach Whalley[Wha77] kein Unterschied besteht.

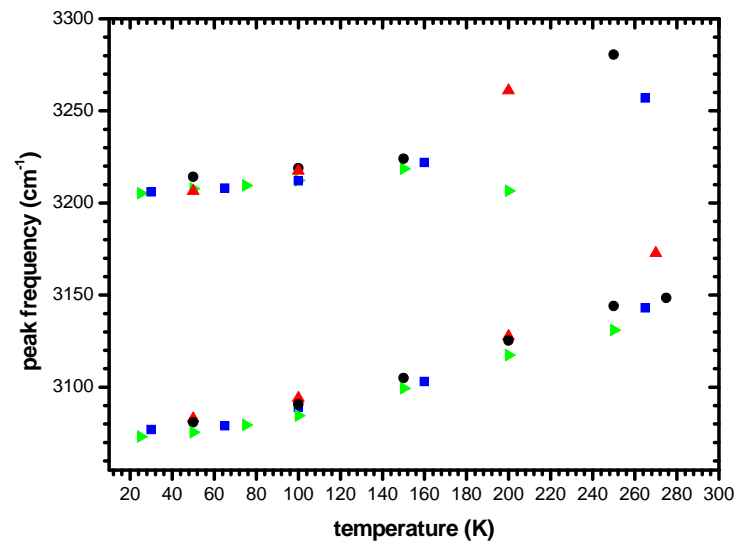


Abb. 7.10: Auftragung der beiden hochfrequenten Schwingungsmoden der Wirtsstruktur im Vergleich zu denen von Eis bei verschiedenen Temperaturen. Für die Wassermoden wurden die Quadrate, für THF-Hydrat die Kreise, für DX-Hydrat die seitwärts gerichteten Dreiecke und für CP-Hydrat die nach oben gerichteten Dreiecke verwendet. Auf eine Einzeichnung der Fehlerbalken wurde auf Grund der besseren Übersicht verzichtet.

Kapitel 8

Schallgeschwindigkeit und elastische Konstanten

8.1 Reines THF

Abbildung (8.1) zeigt ein exemplarisches Spektrum von Brillouin-Messungen an reinem THF bei $T = 280\text{ K}$, in dem die zwei Brillouin-Dubletts bei ca. 5 GHz zu sehen sind. Die Frequenzen der Brillouinlinien sowie die Schallgeschwindigkeiten von THF werden in Abbildung (8.2) im Temperaturbereich von 155 bis 300 K gezeigt. Dabei nimmt die longitudinale Schallgeschwindigkeit der Flüssigkeit mit zunehmender Temperatur linear ab. Bei etwa 155 K war die Flüssigkeit so weit unterkühlt, dass sie fest wurde. Damit entspricht der Messpunkt bei dieser Temperatur der Brillouin-Frequenz von festem THF. Dabei ist die Schallgeschwindigkeit von festem THF um ca. 1000 m/s größer als in der Flüssigkeit.

Bei der Berechnung der Schallgeschwindigkeiten wurde Formel (3.22) verwendet. Da in Rückstreugeometrie gemessen wurde, wird für den Winkel $\Theta = 180^\circ$ eingesetzt. Für den Brechungsindex wird ein Wert von $n = 1.407$ (gültig für 20°C)¹ verwendet. Eine Temperaturabhängigkeit des Brechungsindexes der Flüssigkeit wird vernachlässigt, weil darüber keine Daten zur Verfügung stehen.

¹Aus einem THF Datenblatt der Firma *Burdick & Jackson*.

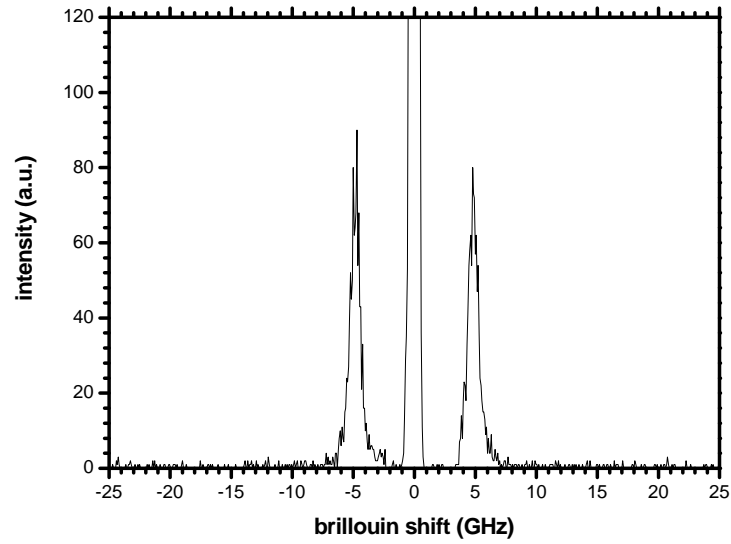


Abb. 8.1: Brillouin-Spektrum von flüssigem THF, gemessen bei $T = 280\text{ K}$ und einer Laserleistung von 200 mW.

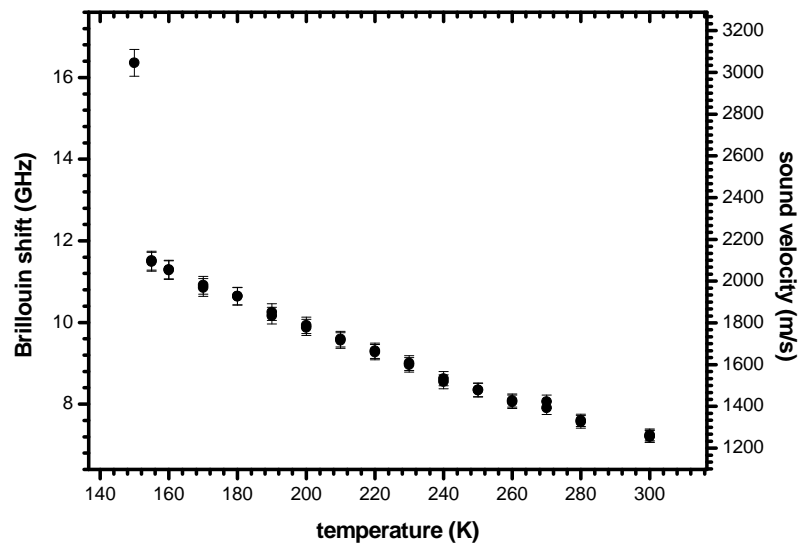


Abb. 8.2: Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Mode bzw. der longitudinalen Schallgeschwindigkeit von flüssigem THF, gemessen in 180° -Streuung.

8.2 Wasser

Brillouin-Experimente wurden an Wasser in 90° und 180° -Geometrie und an polykristal-
linem Eis nur in 180° -Geometrie durchgeführt². Im Folgenden werden nur die Ergebnisse
in Rückstreugeometrie wiedergegeben, da sie sich gemäß Gleichung (3.22) in Flüssigkei-
ten nur um einen konstanten Faktor von denen in 90° -Geometrie gemessenen unterschei-
den.

Die Ergebnisse der Messung werden in Abbildung (8.3) wiedergegeben. Der Phasenüber-
gang von Wasser zu Eis ist darin als ein Sprung in der Brillouinfrequenz von 7.2 auf
19.5 GHz auszumachen. Für die Berechnung der Schallgeschwindigkeiten wurden als
Brechungsindizes $n = 1.33$ für Wasser und $n = 1.31$ für Eis verwendet[Gag88].

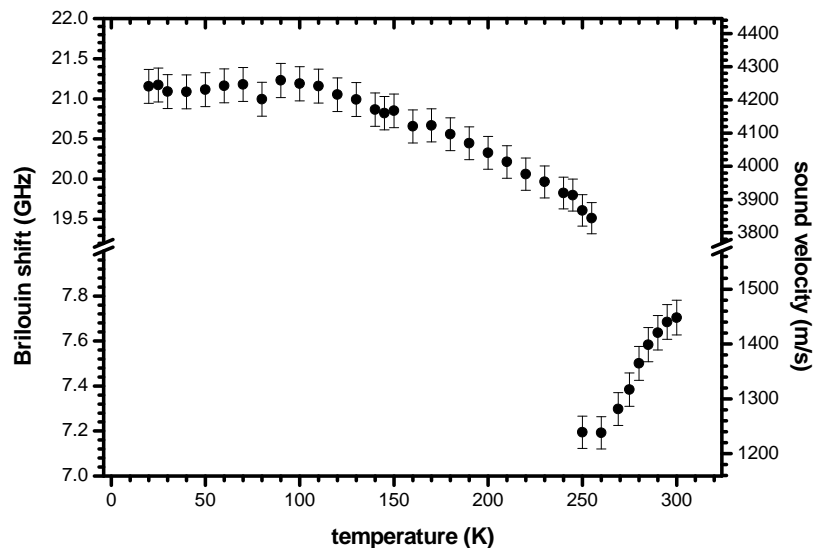


Abb. 8.3: Brillouinfrequenz und Schallgeschwindigkeit der longitudinalen Mode von H_2O .

In flüssigem Wasser verschiebt sich die Kompressionsmode von 7.7 GHz bei 300 K auf
7.2 GHz bei 250 K. Zu beachten ist, dass im unterkühlten Bereich unterhalb von 260 K
keine Frequenzverschiebung mehr auftritt.

Die Frequenz der longitudinalen Mode bei Eis nimmt von 19.5 GHz bei 255 K ungefähr
linear bis zu einem Maximum von 21.2 GHz bei 110 K zu. Unterhalb von 80 K nimmt die
Frequenz wieder ab, erreicht bei 30 K ein Minimum, um bei noch tieferen Temperaturen

²In den Messungen in 90° -Geometrie konnten aufgrund des schwachen Signals keine Brillouin-Dubletts
nachgewiesen werden.

wieder anzusteigen. Dabei ist dieses Minimum nur schwach ausgeprägt und nur 0.2 GHz tief.

Transversale Moden konnten bei Eis weder in 180° noch in 90°-Geometrie beobachtet werden.

Vergleicht man die gemessenen Werte für die longitudinale Schallgeschwindigkeit von Wasser mit Daten aus der Literatur, so misst J. Ostwald[Ost77] für Wasser bei $T = 20^\circ\text{C}$ eine Schallgeschwindigkeit von $v_{\text{Wasser}} = 1.48 \frac{\text{km}}{\text{s}}$, die mit dem in Abbildung (8.3) aufgetragenen Wert von $1.48 \frac{\text{km}}{\text{s}}$ bei 15°C sehr gut übereinstimmt. Die in dieser Arbeit gemessene Schallgeschwindigkeit von Eis ist im Vergleich zu der von Gagnon et al.[Gag88] gemessenen etwas zu niedrig. Dieser erhält für $T = -35^\circ\text{C}$ einen Durchschnittswert von 4 km/s, hier hingegen wurde ein Wert von 3.88 km/s ermittelt. Allerdings gibt der gleiche Autor in einer Arbeit mit Kiefte[Kif85] einen Wert für die longitudinale Mode von 3.83 km/s bei $T = -10^\circ\text{C}$ an. Der von mir gemessene Wert liegt bei dieser Temperatur bei 3.827 km/s, womit auch bei Eis eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten vorliegt.

8.3 THF/Wasser-Mischungen

Brillouin-Messungen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen und Konzentrationen an THF/Wasser-Mischungen durchgeführt. Dabei wurden die Mischungen sowohl vor erfolgter Clathrierung und nach dem Schmelzen des Clathrates gemessen. In allen Messungen nahm die Frequenz der longitudinalen Mode mit abnehmender Temperatur und zunehmendem THF-Verhältnis zu.

Abbildung (8.4) zeigt die Frequenzabhängigkeit der longitudinalen Mode einer THF/Wasser-Mischung im stöchiometrischen Verhältnis 1:17, bei dem alle großen Käfige von THF-Molekülen besetzt werden und im Verhältnis 0.5:17, bei dem im statistischen Mittel nur jeder zweite Käfig besetzt wird. Gemessen wurde zwischen Raumtemperatur und dem Clathrierungspunkt. Abbildung (8.5) gibt zudem die Halbwertsbreiten der gemessenen Moden wieder.

Sowohl Brillouinfrequenz als auch die Halbwertsbreite nehmen mit sinkender Temperatur zu. Außerdem sind die Werte der Brillouin-Linien für das molare THF/Wasser-Verhältnis von 0.5:17 etwas größer.

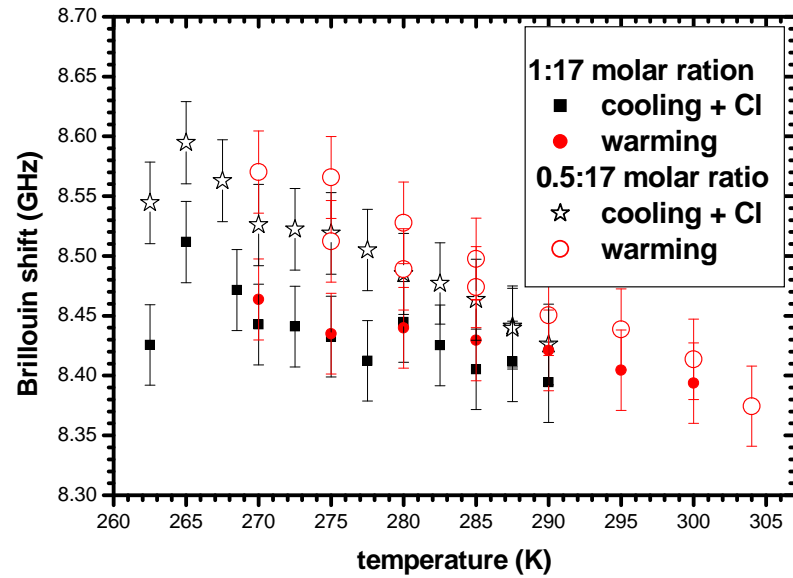


Abb. 8.4: Longitudinale Mode von THF/Wasser-Mischungen im molaren Verhältnis 1:17 und 0.5:17. Insgesamt wurden dabei zwei Scans durchgeführt. Ein Scan beim Abkühlen mit anschließender Clathrierung, ein Scan beim Aufwärmprozess.

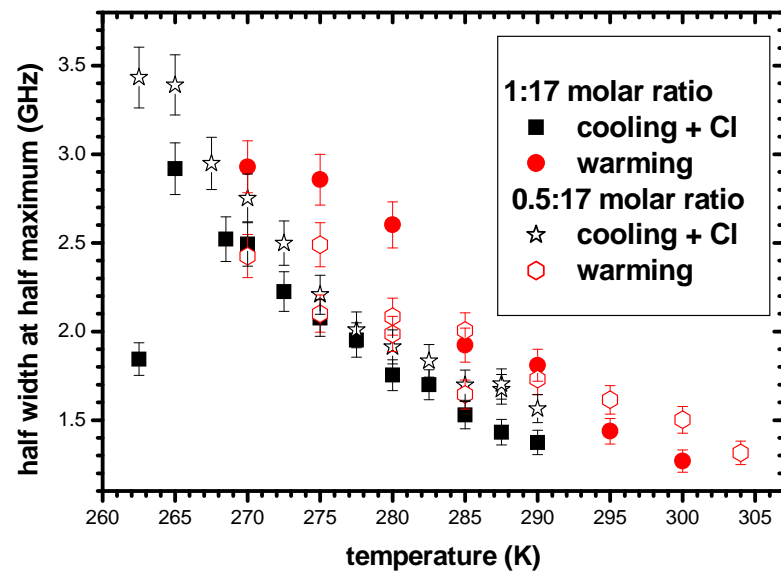


Abb. 8.5: Halbwertsbreite der in Abbildung (8.4) gemessenen Brillouinlinien.

8.4 THF - Clathrat

8.4.1 Polykristalline Messungen

Ergebnisse der Untersuchungen an polykristallinem THF-Clathrat werden in den Abbildungen (8.6) und (8.7) wiedergegeben. Die longitudinale Mode bleibt vom Clathrierungspunkt bis 120 K in etwa konstant. Bei weiterer Temperaturniedrigung steigt sie linear an und erreicht unterhalb von 30 K eine Sättigung. Zusätzlich in dieser Abbildung werden die Frequenzen der longitudinalen Mode von Eis angegeben. Im Vergleich liegen die longitudinalen Brillouinfrequenzen deutlich unter denen von Eis. Erst bei sehr tiefen Temperaturen beginnen sie sich anzunähern, bis sie unterhalb von ca. 40 K identisch sind. Die Halbwertsbreiten der Brillouinlinien durchlaufen bei ca. 90 K ein Maximum.

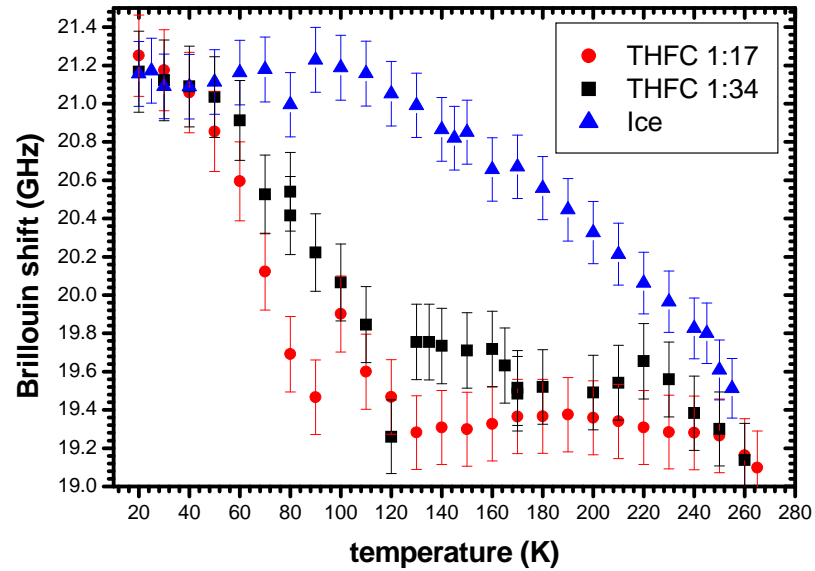


Abb. 8.6: Frequenzabhängigkeit der longitudinalen Mode von der Temperatur zweier Messungen an polykristallinem THF-Clathrat im Verhältnis 1:17 (Kreise) und 0.5:17 (Quadrate), gemessen in 180° -Streuung. Zusätzlich wird die Frequenzabhängigkeit der Eismode (Dreiecke) mit angegeben.

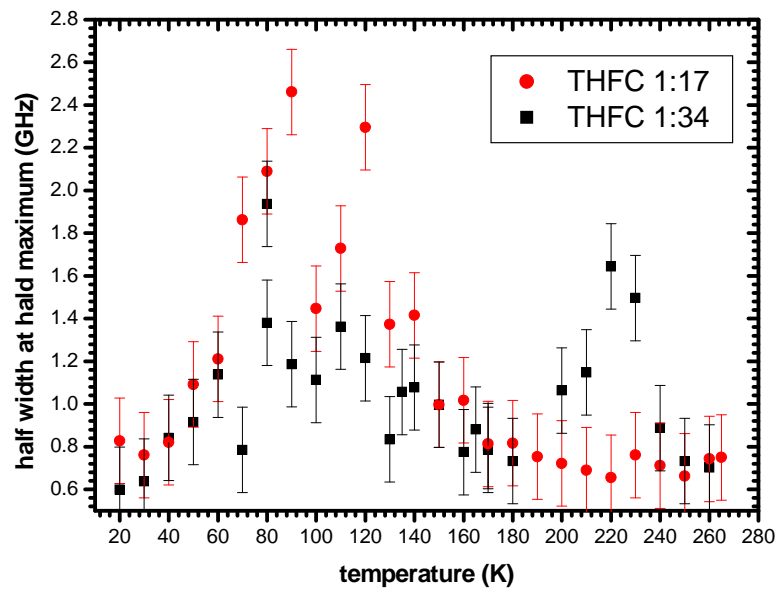


Abb. 8.7: Halbwertsbreite der gemessenen Brillouinlinien aus Abbildung (8.6).

8.4.2 Einkristallmessungen

Im Folgenden wird das Ergebnis einer Brillouin-Messung an einem THF-Clathrat Einkristall in den Abbildungen (8.8) und (8.9) wiedergegeben.

Senkt man die Temperatur des Clathrates ab, so nimmt die Frequenz der Brillouinlinie zunächst zu und erreicht um 160 K ein Plateau, um ab 100 K wieder anzusteigen und unterhalb von 60 K einem Sättigungswert zuzulaufen. Vergleicht man die Halbwertsbreiten dieser Mode, so durchläuft diese bei 100 K ein Maximum.

8.4.3 Longitudinale Schallgeschwindigkeit von THF-Clathrat

Um die gemessenen Daten an THF-Clathrat mit Daten an anderen Clathraten aus der Literatur besser vergleichen zu können, werden im Folgenden exemplarisch von einer Messung die Brillouinfrequenzen in Schallgeschwindigkeiten umgerechnet. Dabei wird der temperaturabhängige Brechungsindex aus Gleichung (3.28) verwendet. Abbildung (8.11) zeigt die Ergebnisse der Berechnung. Als Datensatz wurde eine Messreihe gewählt, bei der auch die transversale Mode sichtbar war und die später auch zur Berechnung der elastischen Konstanten herangezogen wird.

Die transversale Mode wird in 180°-Streuung sichtbar, wenn durch Verdrehung der Kristallachsen die Richtung des durch das einfallende und gestreute Licht festgelegten Phononen-Wellenzahlvektors nicht mehr entlang der hochsymmetrischen kristallographischen Achsen, sondern schräg dazu liegt.

Für den speziellen Fall, dass q in der (001)-Ebene liegt und mit der [100]-Achse den Winkel Θ bildet, erhält man für die neue Phononen-Ausbreitungsrichtung[Eve79]:

$$\begin{aligned} \rho v_1^2 &= C_{44} \quad \text{unabhängig vom Drehwinkel } \Theta, \text{ sowie} \\ \rho v_{0,2}^2 &= \frac{1}{2} [(C_{11} + C_{44}) \\ &\quad \pm \sqrt{(C_{11} - C_{44})^2 - (C_{11} - C_{12} - 2C_{44})(C_{11} + C_{12}) \sin^2(2\Theta)}] . \end{aligned} \quad (8.1)$$

Im Falle kleiner Kippwinkel Θ unterscheiden sich die Größen nur wenig von ihren Werten bei $\Theta = 0$:

$$\rho v_0^2 \approx C_{11} \quad \text{und} \quad \rho v_2^2 \approx C_{44}. \quad (8.2)$$

Somit kann aus den Brillouin-Spektren, in denen durch geringe Verdrehung des Einkristalls aufgrund thermischer Effekte im Kryostaten die transversale Mode sichtbar wurde, die zweite elastische Konstante C_{44} abgeschätzt werden.

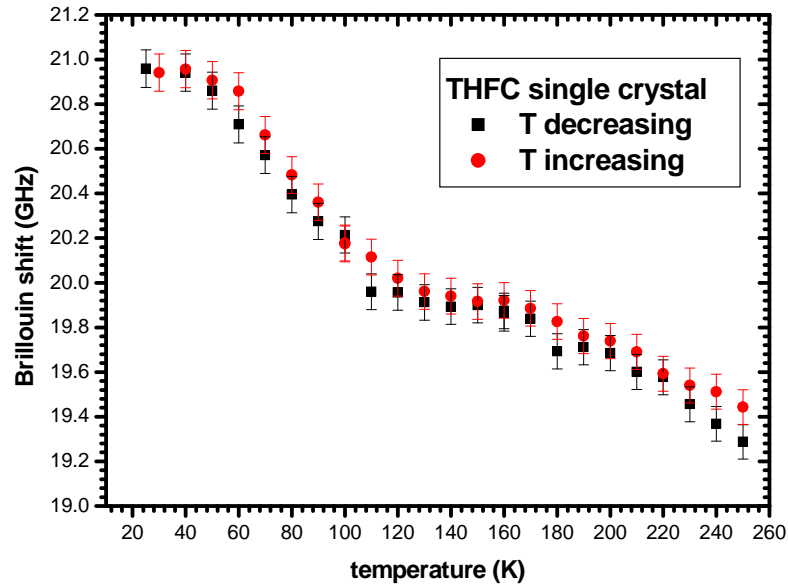


Abb. 8.8: Frequenzabhängigkeit der longitudinalen Mode von der Temperatur, gemessen in 180° -Streuung an einem THF-Clathrat Einkristall.

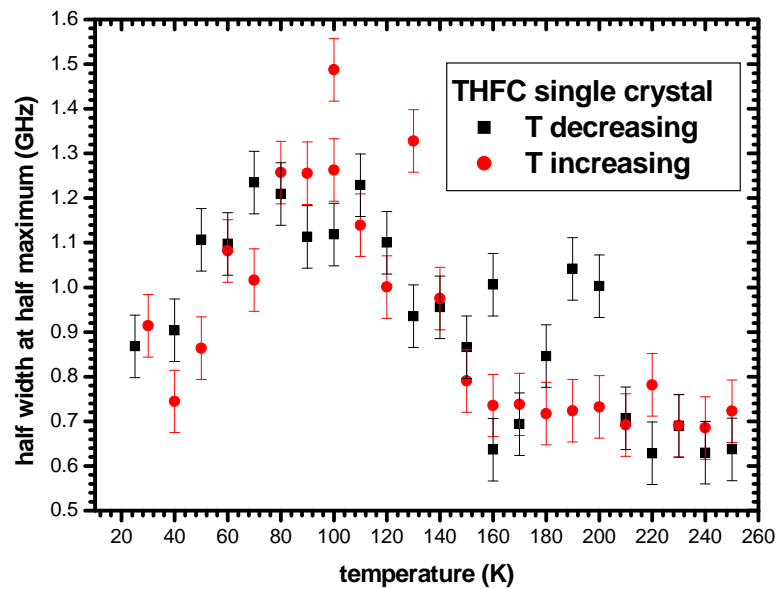


Abb. 8.9: Halbwertsbreite der gemessenen Brillouinlinien aus Abbildung (8.6).

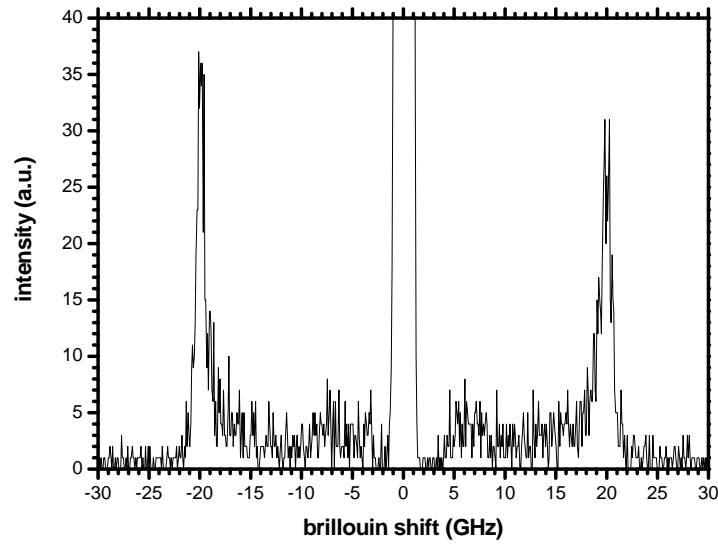


Abb. 8.10: Brillouin-Spektrum von THF-Hydrat gemessen bei $T = 140\text{ K}$ und einer Laserleistung von 100 mW .

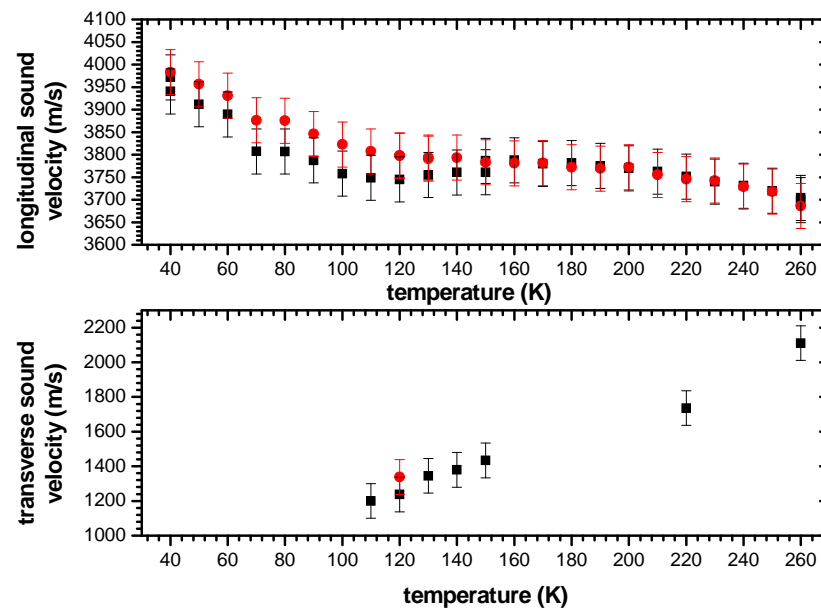


Abb. 8.11: Longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit einer Einkristallmessung.

Ein Brillouin-Spektrum eines THF-Clathrat Einkristalls mit schwacher transversaler Mode zeigt Abbildung (8.11).

Ob der Literaturwert von Kiefta[Kif85], der Brillouin-Experimente an polykristallinem THF-Hydrat durchgeführt hat, getroffen wird, lässt sich nur sehr ungenau überprüfen. Kiefta findet bei $T = 0^\circ\text{C}$ eine longitudinale Schallgeschwindigkeit von 3.6 km/s. Die tiefste Messung an THF-Einkristallen fand in dieser Arbeit bei $T = -14^\circ\text{C}$ statt, die einen Wert von 3.7 km/s lieferte. Auch die Messungen an polykristallinem THF-Hydrat wurden nur unterhalb von 265 K durchgeführt. Allerdings kann durch Interpolation ein Wert von 3.64 km/s abgeschätzt werden.

Weiterhin kommt Kiefta[Kif85] zu dem Schluss, dass die Daten von THF-Clathrat denen von Eis recht ähnlich sind. Nach meinen Daten scheint dies aber nur im Bereich oberhalb von 270 K und unterhalb von 20 K zu sein.

8.4.4 Elastische Konstanten

Entsprechend der in Kapitel (3.2.2) und im vorangegangenen Abschnitt wiedergegebenen Vorgehensweise werden aus den gemessenen Brillouindaten die elastischen Konstanten C_{11} und C_{44} berechnet. Da nicht in allen 180° -Messungen transversale Moden vorlagen und deren Intensität bei tiefen Temperaturen sehr gering war, sind die berechneten Daten von C_{44} nur im Temperaturbereich oberhalb von 100 K vorhanden. Allerdings kann man ihren Werten entnehmen, dass der Wert von C_{44} mit sinkender Temperatur abnimmt.

Bei C_{11} ist die Datenlage etwas besser. Von 260 K ab steigt ihr Wert von 13.3 GPa leicht an, hat bei 160 K sein Maximum von 14.3 GPa und steigt bei etwa 100 K rapide an.

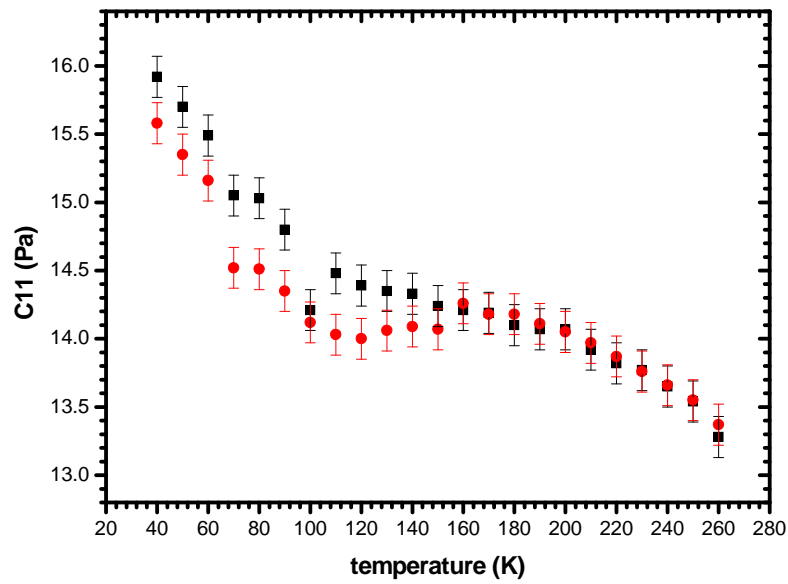


Abb. 8.12: Temperaturabhängigkeit von C_{11} bei einem Temperaturscan von 260 K auf 40 K (Rechtecke) und zurück (Kreise).

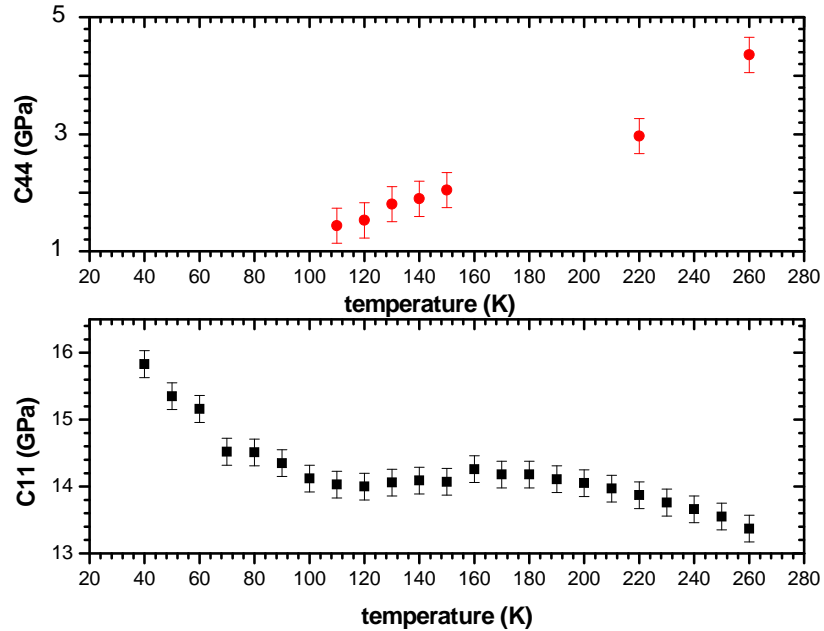


Abb. 8.13: Hier wird die Temperaturabhängigkeit von C_{11} und C_{44} wiedergegeben. Unterhalb von 100 K konnte die Lage der transversalen Moden nicht mehr reproduzierbar bestimmt werden, so dass keine Werte vorliegen.

8.5 Interpretation der Messungen

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Frequenz der longitudinalen Mode in THF-Clathrat-Hydraten, so lassen sich Rückschlüsse auf eine Änderung der Dynamik zwischen 90 und 100 K ziehen. So wird die gemessene longitudinale Brillouinfrequenz bzw. die elastische Konstante C_{11} mit sinkender Temperatur zunächst weicher, um ab 100 K rapide anzusteigen.

Indizien für eine solche Annahme liefert ein Sprung in der spezifischen Wärme um diesen Temperaturwert, der von O. Yamamuro[Yam87] gefunden und in Kapitel (5.5) eingehend erläutert wurde. Yamamuro interpretiert diesen Sprung der spezifischen Wärme als „Glasübergang“ des Clathrat-Hydrates, der mikroskopisch dem Ausfrieren der Protonenbewegung entspricht. Dieser Übergang impliziert nur geringe strukturelle Änderungen, wie eine leichte kontinuierliche Abnahme des Gitterparameters unter Beibehaltung der kubischen Raumgruppe des Struktur II Clathrates (siehe dazu Kapitel (5.3)).

Elastische Konstanten werden im Allgemeinen dazu verwendet, um die Antwort eines Kristalls auf eine uniform an dem Kristall anliegende Spannung auszudrücken. Sie sind definiert als der Quotient von anliegendem Druck („stress“) und Verspannung des Systems („strain“). Elastische Konstanten werden weicher, wenn die freie Energie durch die innere Verspannung des Kristalls abgesenkt wird. Dies ist in der Regel der Fall, wenn im Kristall Reorientierungen oder strukturelle Veränderungen stattfinden. Diese werden verursacht durch Translation-Rotations-Kopplungen, die die Eigenwerte der dynamischen Matrix verringern und somit die eigentliche Ursache für das weicher werden der elastischen Konstanten sind. Gehen die Eigenwerte sogar gegen Null, so nimmt das System eine neue Struktur ein, deren Symmetrie durch den Eigenvektor des Eigenwertes bestimmt wird. Weist der Eigenwert nur ein Minimum auf, so handelt es sich eher um Orientierungsübergänge.

Die in den Experimenten auftretende Abnahme des Wertes der elastischen Konstante C_{11} auf einen Minimalwert bzw. auf ein Plateau mit einem sich darauf anschließenden Anstieg und Änderung der Steigung dieses Anstiegs bei 60 K, kann als typische Charakteristik eines Ordnungs-Unordnungs-Übergangs angesehen werden.

Im Vergleich zu den Daten an reinem H_2O sieht man, dass dort die longitudinale Brillouinfrequenz, die proportional zu C_{11} einen typischen Verlauf nimmt. So fordert das dritte Gesetz der Thermodynamik, dass die Ableitungen aller elastischen Konstanten nach der Temperatur Null werden, wenn die Temperatur den absoluten Nullpunkt erreicht. Somit verlaufen die elastischen Konstanten resp. die Schallgeschwindigkeiten horizontal auf $T = 0$ K zu. Kühlt man von hohen Temperaturen (wie Raumtemperatur) ab, so ergibt sich ein Anstieg, der ungefähr proportional zu T ist und durch die zunehmenden Anharmonizitäten in den zwischenmolekularen Kräften hervorgerufen wird. Dieses lineare

Verhalten kann durch eine Grüneisen-Näherung der Volumenkompressibilität beschrieben werden[Bor54].

Dennoch zeigt sich in den Messdaten an polykristallinem hexagonalem Eis eine Abweichung von dem von der Theorie geforderten Verhalten, weil die longitudinale Schallgeschwindigkeit von hexagonalem Eis unterhalb von 50 K weicher wird, bevor sie bei etwa 20 K ihren horizontalen Wert erreicht (siehe dazu Abbildung (8.3)). Entdeckt wurde dies bereits von Ermolieff, der dieses Verhalten auf einen möglicherweise auftretenden strukturellen Phasenübergang zurückführt, der im Ausfrieren der Protonendynamik der H_2O -Moleküle resultieren kann[Erm75]. Dieses Ausfrieren der Protonenbewegung tritt offensichtlich auch bei Clathrat-Hydraten auf und gibt den Anlass für einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang, der in dieser Arbeit nachgewiesen wurde und von Yamamuro als „Glasübergang“ bezeichnet wird.

Weiterhin erkennt man, dass die longitudinalen Brillouinfrequenzen von THF-Hydrat und Eis bei tiefen Temperaturen zusammenlaufen, was als Indiz dafür angesehen werden kann, dass sowohl die Wirtsstruktur als auch Eis einem ähnlichen, in seiner Dynamik eingefrorenen, Zustand entsprechen und die Gäste kaum zu den elastischen Eigenschaften beitragen. Ihr Beitrag ist zwischen 80 und 240 K am stärksten, wenn der Unterschied zwischen den longitudinalen Brillouinfrequenzen beider Systeme am größten ist. Dabei kann das Absenken dieser Frequenz durch das Vorhandensein nur durch ein niedrigeres Elastizitätsmodul des Clathrates herrühren, denn die Dichte von THF-Hydrat von 0.90 g/cm^3 ist etwas geringer als die von hexagonalem Eis 0.917 g/cm^3 .

Vergleicht man die Literaturdaten des Elastizitätsmodul beider Stoffe, so findet man für Eis einen Wert von 9.5 GPa für THF-Hydrate hingegen einen Wert von 7 – 8 GPa[Bat84]. Dies zeigt, dass Clathrate weniger steif sind als Eis, was aufgrund der durch die Käfigstruktur induzierten großen Lücken naheliegt.

Kapitel 9

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden

- Clathrat-Hydrate der Struktur II mit drei unterschiedlichen Gästen, Tetrahydrofuran (THF), Cyclopentan (CP) und Dioxolan (DX) hergestellt. Mit den Gastmolekülen THF und DX gelang es zudem, Hydrat-Einkristalle herzustellen. Bei diesen drei Gastmolekülen handelt es sich um fünfkomponentige Ringe, wobei CP als einziges unpolar ist.
- Raman-Streuexperimente an diesen drei unterschiedlichen Clathrat-Systemen, sowie an reinen Gastsubstanzen und Gast/Wasser-Mischsystemen durchgeführt. Ziel war es, Veränderungen der Molekülschwingungen durch Einbau in die Clathratstruktur bzw. bei der Lösung in Wasser zu messen, um so auf die Stärke und Auswirkungen der Gast-Wirts-Wechselwirkung rückschließen zu können. Weiterhin wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt, um Änderungen in der Gast-Wirtsdynamik feststellen zu können.
- Brillouin-Streuexperimente an polykristallinem THF-Clathrat und an THF-Clathrat Einkristallen in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden im Zusammenhang mit Messungen an reinem THF, THF/Wasser-Mischungen und an Wasser bzw. Eis vorgestellt sowie mit diesen verglichen. Weiterhin gelang es, aus den Einkristallmessungen sowohl die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeiten als auch die der elastischen Konstanten C_{11} , zudem in einem kleinen Temperaturbereich auch die des Wertes von C_{44} des kubischen Systems zu bestimmen.

In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst.

9.1 Raman-Experimente

Die Raman-Spektren der drei unterschiedlichen Gastmoleküle zeichnen sich durch eine große Anzahl an Raman-aktiven Schwingungen aus. Messungen an den drei Clathrat-Systemen zeigen teilweise signifikante Frequenzverschiebungen der Moden zwischen der reinen und der clathrierten Phase bzw. der Gast/Wasser-Mischung. Durch die hinzugekommene Wechselwirkung mit der H_2O -Umgebung verschieben sich nahezu alle Moden zu höheren Frequenzwerten, bis auf einige wenige Moden, deren Schwingungsmuster von der Bewegung eines bzw. der Sauerstoffatome des Ringmoleküls dominiert wird und die entgegengesetzt der allgemeinen Tendenz zu niedrigeren Frequenzen verschieben.

Es zeigte sich, dass die Gast- H_2O -Wechselwirkung in den Gast/Wasser-Mischungen wesentlich stärker ist als in der Clathratphase bei hohen Temperaturen. Dies wurde exemplarisch anhand zweier Schwingungen des THF-Moleküls, der Ringatemmode und der C-O-C Schwingung gezeigt. In reinem THF liegen Atemmode und C-O-C Schwingung in ihrer Frequenz eng beieinander, so dass sie spektroskopisch (fast) nicht getrennt werden können. In THF/Wasser-Mischungen separieren sie deutlich. Eine starke negative Frequenzverschiebung der C-O-C Mode tritt auf, weil das Sauerstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem H_2O -Molekül eingeht. Dadurch vergrößert sich der C-O Bindungsabstand, und die Frequenz der Schwingung ändert sich zu niedrigeren Werten.

Im Clathratkäfig sind die THF-Moleküle voneinander isoliert. Bei hohen Temperaturen mittelt sich das elektrostatische Potenzial der H_2O -Umgebung aufgrund der thermischen Bewegung der Wasserprotonen aus. Damit wirken keine Dipolkräfte auf den molekularen Dipol im THF. Dadurch kann der Gast isotrop reorientieren und seine Schwingungen erfahren auf Grund der van-der-Waals Wechselwirkung mit dem Wirtsgitter nur leichte Frequenzverschiebungen. Die Wechselwirkung ist zu schwach, um die C-O-C Mode neben der intensitätsstarken Ringatemmode zu sehen.

Kühlt man die Clathrat-Hydrate ab, so verkleinern sich zum einen die Käfige. Zum anderen verlangsamen sich die Reorientierungsbewegungen der Wassermoleküle des Wirtsgitters bis sie schließlich ausfrieren. Dadurch ist das elektrostatische Potenzial im Käfig nicht mehr Null und das Gastmolekül erfährt ein festes elektrostatisches Feld, das zwar von Käfig zu Käfig variiert, es aber auf eine Vorzugsorientierung im Käfig zwingt und so seine Möglichkeiten zur isotropen Reorientierung einschränkt.

Weil die hinzugekommene elektrostatische Wechselwirkung am Sauerstoffatom des Ringes bedingt durch dessen Dipolmoment angreift, scheinen die C-O Bindungslängen wieder größer zu werden, denn die C-O-C Mode beginnt sich wieder von der Ringatemmode abzuspalten. Ihre Halbwertsbreiten sind schärfer als in THF/Wasser-Mischungen, weil das THF-Molekül auf bestimmte Vorzugsorientierungen festgelegt ist und im Gegensatz zur

Flüssigkeit nicht mehr isotrop reorientieren kann. Dabei deutet die größere Frequenzseparation in der wässrigen Phase an, dass dort die Wechselwirkung im Vergleich zu der im Clathrat stärker ist. Die Vermutung ist, dass im Clathrat keine Wasserstoffbrücken zwischen THF und dem Wirtsgitter ausgebildet werden können.

Dabei ist die Ringatemmode nicht die einzige Mode, deren Verhalten sich mit dem Ausfrieren der Protonendynamik ändert. Sowohl weitere niederfrequente als auch hochfrequente Gastmoden spalten sich mit abnehmender Temperatur um 100 K auf. So reagieren nicht nur Ringschwingungen, sondern auch CH_2 Streck- und Biegeschwingungen signifikant auf die veränderte Gast-Wirtsdynamik. Bei den letzteren Schwingungstypen werden die Bindungslänge der H-Atome der Gastmoleküle durch die starken elektrostatischen Felder der ausgefrorenen Wirtsstruktur gedehnt, womit die Frequenzverschiebungen der Moden zu höheren Temperaturen ähnlich wie in den THF/Wasser-Mischungen erklärt werden können. Möglicherweise können sogar „quasi Wasserstoffbrückenbindungen“ zwischen einem Sauerstoffatom der Wirtsstruktur und den H-Atomen des Gastmoleküls gebildet werden, welche für die Frequenzaufspaltung der hochfrequenten Mode sorgt.

Im Weiteren wurde gezeigt, dass Modenaufspaltungen nicht auf THF-Hydrat beschränkt sind. Die anderen beiden untersuchten Systeme wie CP- und DX-Clathrat weisen ebenso eine Modenaufspaltung von nieder- bzw. hochfrequenten Moden auf. Allein die Aufspaltungstemperatur ist zu der von THF-Hydrat verschieden. CP, das von seiner Struktur dem THF-Molekül am ähnlichsten ist, zeigt die Aufspaltung der Ringatemmode bei einer erhöhten Temperatur von ca. 140 K, allerdings findet die Aufspaltung einer weiteren Mode wie bei THF-Hydrat bei 100 K statt.

Das CP-Molekül, das etwas größer als THF ist, nimmt offensichtlich bei höheren Temperaturen eine Vorzugsrichtung im Käfig ein, so dass die Ringschwingung bereits bei höheren Temperaturen mit der Wirtsstruktur wechselwirkt und aufspaltet. Hierbei kann die Kopplung allein zwischen den H-Atomen des Gastes und den O-Atomen des Wirtes erfolgen. Dadurch wird das CP-Molekül so verzerrt, dass die symmetrische Atemmode in zwei verschiedene Schwingungsmuster aufspaltet. Die zweite aufspaltende Mode des CP-Moleküls, die auch einer Ringschwingung mit unterschiedlicher Symmetrie entspricht, benötigt stärkere Wechselwirkungen, so dass deren Aufspaltung 40 K tiefer erfolgt.

Das DX-Molekül als kleinstes der drei verwendeten Gastmoleküle zeigt „explizite“ Modenaufspaltungen bei tieferen Temperaturen. Dennoch scheint das Vorhandensein zweier Sauerstoffatome im Ring bereits bei hohen Temperaturen zu starken Gast-Wirts-Wechselwirkungen zu führen, weil einige der aufspaltenden Moden bereits im Clathrat bei Raumtemperatur als Schultern erkennbar sind. Des Weiteren besitzt DX-Clathrat die größte Anzahl von Modenaufspaltungen. Dieses kann die Folge der zwei Sauerstoffatome

im Ring sein, weil dadurch die Möglichkeiten zur Ausbildung möglicher „quasi“ Wasserstoffbrücken größer wird. So ist eine starke Gast-Wirts-Wechselwirkung bereits bei hohen Temperaturen vorhanden, die Beeinflussung der Bindungslängen des DX-Moleküls ist hingegen nur schwach, so dass sich einige der aufspaltenden Moden bereits bei hohen Temperaturen zeigen, aber erst bei tiefen Temperaturen deutlich separieren.

9.2 Brillouin-Experimente

Die berechnete longitudinale Schallgeschwindigkeit bzw. die elastische Konstante C_{11} von THF-Hydrat, die in 180° -Streu geometrie bei einem Streuvektor längs der (100)-Richtung des kubischen Struktur II Clathrates proportional zueinander sind, wird unterhalb von 160 K weicher und läuft auf ein Plateau zu, bevor sie unterhalb von 80 K wieder deutlich ansteigt. Dabei weisen die Halbwertsbreiten der gemessenen Brillouinlinien ein Maximum auf.

Dieses Verhalten beschreibt das Ausfrieren der Protonenbewegung im Clathrat. Es liegen nun fixierte, aber ungeordnete Wassermoleküle vor, wobei der Übergang beweglich/unbeweglich sogar von einigen Gruppen (wie z.B. Yamamuro[Yam87] und Hawkins[Haw66]) als „Glasübergang“ im Clathrat bezeichnet wird.

9.3 Ergebnis

Sowohl Raman- als auch Brillouindaten geben Anhaltspunkte für eine Veränderung der Dynamik in Clathrat-Hydraten unterhalb von etwa 100 K. Diese wird in Zusammenhang mit dem Ausfrieren der Protonenbewegung gebracht, die bereits durch NMR-Spektroskopie[Garg74],[Jac96],[Kir00], dielektrischen Streuexperimenten[Haw66],[Gou73] und Messung der Wärmekapazität[Yam87] nachgewiesen werden konnte. Diese kann mittels Brillouin- und Raman-Streuung durch eine veränderte Gastdynamik ebenfalls nachgewiesen werden.

Die ausgefrorene Protonenbewegung führt zu festen elektrostatischen Feldern, die von Käfig zu Käfig verschieden sind und die die Gastmoleküle auf Vorzugsorientierungen zwingt, so dass sie keine isotropen Reorientierungsbewegungen mehr ausführen können. Sowohl durch diese Behinderung als auch die starke elektrostatische Wechselwirkung zwischen Gast und Wirt kommt es zu mehreren Linienaufspaltungen der Gastmoden.

Anhang A

Durchführung des Fitprozesses

A.1

In diesem Kapitel des Anhangs werden Beispielfits der gemessenen Raman-Spektren gezeigt, um die Güte der in dieser Arbeit wiedergegebenen Frequenzwerte abschätzen zu können. Gefittet wurde mittels des kommerziell zu beziehenden Programmes *Origin 6.1* der Firma *Origin Lab Corporation*.

Abbildung (A.1) zeigt einen Fit eines hochfrequenten Ausschnitts des Spektrums von THF-Clathrat, gemessen bei $T = 50\text{ K}$. Da in dem Frequenzbereich von 2820 bis 3040 cm^{-1} mit bloßem Auge neun verschiedene Schwingungsmoden zu erkennen sind, wurden auch neun Lorentz-Funktionen als Startparameter für diesen Fit angegeben. Wie aus dieser Abbildung ersichtlich ist, kann eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und dem Fit gewonnen werden. In Tabelle (7.3) wird das Ergebnis dieses Fits gezeigt und mit den Literaturdaten an reinem THF und THF-Clathrat verglichen. Auch dabei zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den eigenen Messungen und denen von Tulk[Tul98] bzw. Cadioli[Cad93].

Im Gegensatz dazu ließ sich das Spektrum von reinem, flüssigen THF bei 297 K sehr gut mit den von Cadioli[Cad93] geforderten sechs Lorentz-Funktionen fitten. Die Übereinstimmung zwischen eigener Messung und den von Cadioli gemessenen Frequenzen gibt ebenfalls Tabelle (7.3) wieder.

Als letztes Beispiel zeigt Abbildung (A.3) einen Fit der Ringatemmode in flüssigem THF bei $T = 297\text{ K}$. Es ist deutlich zu sehen, dass diese asymmetrische Linienform sehr gut mit zwei Lorentz-Funktionen gefittet werden kann, wobei der intensitätsstärkere Hauptpeak der Atemmode und der niederfrequentere, intensitätsgeringere der C-O-C Mode entspricht.

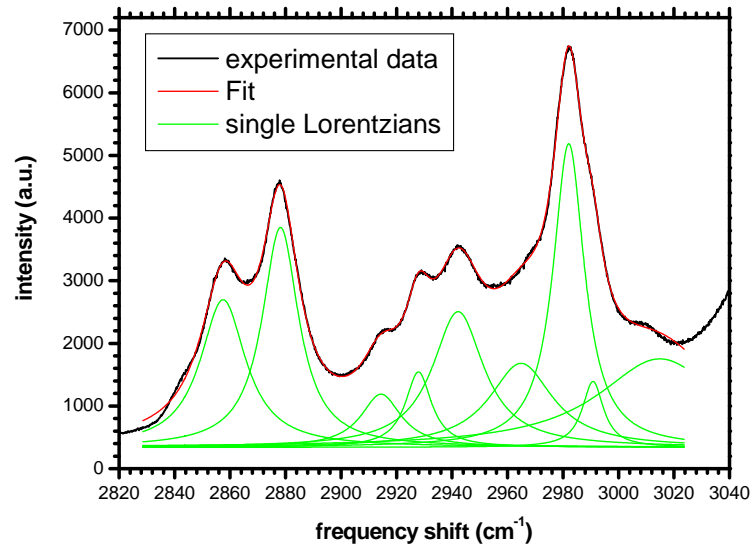


Abb. A.1: Fit der hochfrequenten Moden von THF-Clathrat bei $T = 50$ K. Als Grundlage diente das Spektrum, das in Abbildung 6.38 wiedergegeben ist.

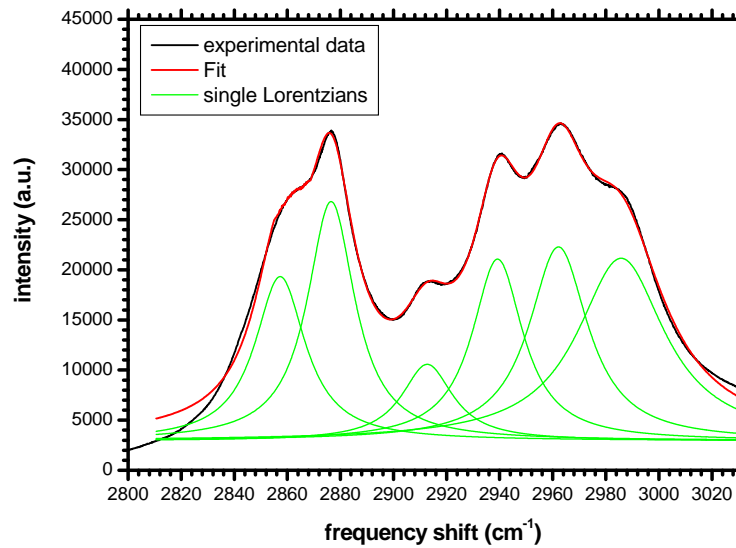


Abb. A.2: Fit der hochfrequenten Moden von flüssigem THF bei $T = 297$ K. Als Grundlage diente das Spektrum, das in Abbildung 6.4 wiedergegeben ist.

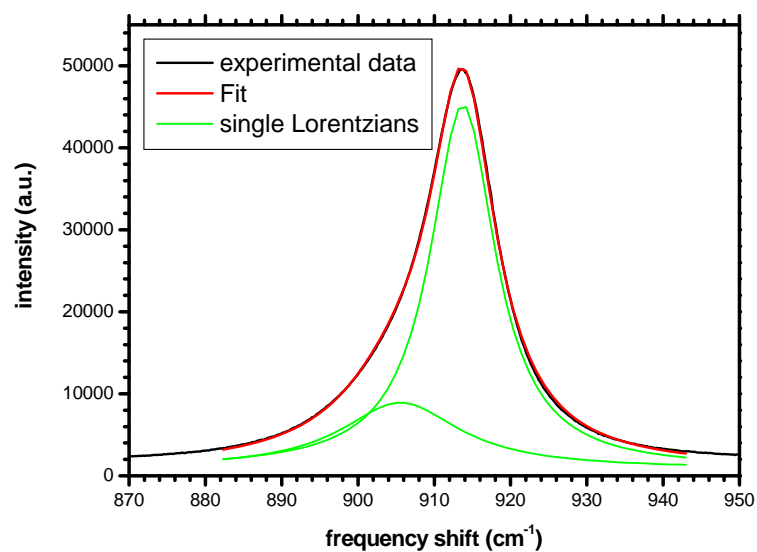


Abb. A.3: Fit der Ringatemmode in flüssigem THF bei $T = 297\text{ K}$. Als Grundlage diente das Spektrum, das in Abbildung 6.4 wiedergegeben ist.

Literaturverzeichnis

- [Ban72] C. N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, London, 1972
- [Bat84] M. Bathe, S. Valge *et al.*, *J. Mat. Sci. Lett.*, Vol. **3**, p. 904, 1984
- [Ber33] J. D. Bernal, R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, Vol. **1**, p. 515, 1933
- [Bew03] P. G. Brewer, *Direct injection of carbon dioxide into the oceans. In the Carbon Dioxide dilemma: Promising Technologies and Policies*, p.43-51, National Academies Press, Washington D.C., 2003
- [Bor54] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford U.P., Oxford, England 1954
- [Brt83] J. F. Berret, *These de 3° cycle*, Academic de Montpellier, 1983
- [Bri22] L. Brillouin, *Ann. Phys.*, Vol. **17**, p. 88, 1922
- [Bru90] F. Bruchhäuser, *Brillouin-Spektroskopie am Orientierungsglas (NaCN)_{1-x}(KCN)_x*, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Mainz 1990
- [Buc85] A. D. Buckingham, *Proc. R. Soc., London* Vol. **A248**, p. 169, 1958
- [Cad93] B. Cadioli, E. Gallinella *et al.*, *J. Phys. Chem.*, Vol. **97**, p. 7844, 1993
- [Car98] D. M. Carey, G. M. Korenowski, *J. Chem. Phys.*, Vol. **108**, p. 2669, 1998
- [Cav03] A. O. Cavalcante and M. C. C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.*, Vol. **119**, p. 8567, 2003
- [Cum72] H. Z. Cummins, P. E. Schoen, *Linear scattering from thermal fluctuations, Laser Handbook vol. 2, ed. by F.T. Arecchi and E.O. Schulz-Dubois* North Holland, Amsterdam, 1972
- [Dav71] D. W. Davidson, *Can. J. Chem.* Vol. **49**, p. 1224, 1971

- [Dav77] D. W. Davidson *et al.*, *Can. J. Chem.* Vol. **55**, p. 3641, 1977
- [Dav86] D. W. Davidson *et al.*, *J. Opt. Soc. Am B* Vol. **3**, p. 864, 1986
- [Dur03] W.B. Durham *et al.*, *J. Geophys. Res. Lett.* Vol. **109**, p. 2182, 2003
- [Erm75] A. Ermolieff, *Sol. Stat. Com.*, Vol. **17**, p. 1013, 1975
- [Eve79] A. G. Every, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **42**, p. 1065, 1979
- [Far1823] M. Faraday, *J. Sci. Litter. Arts*, Vol. **15**, p. 71, 1823
- [Fle91] F. Fleyfel and J. P. Devlin, *J. Phys. Chem.*, Vol. **95**, p. 3811, 1991
- [Gag88] R. E. Gagnon, H. Kiefte, and M. J. Clouter, *J. Chem. Phys.*, Vol. **89**, p. 4522, 1988
- [Garg74] S. K. Garg, D. W. Davidson, and J. A. Ripmeester, *J. Magn. Reson.* Vol. **15**, p. 295, 1974
- [Gou73] S. R. Gough, R. E. Hawkins, B. Morris, and D. W. Davidson, *J. Phys. Chem.* Vol. **77**, p. 2969, 1973
- [Han87] Y. P. Handa and J. G. Cook, *J. Chem. Phys.*, Vol. **91**, p. 6327, 1987
- [Haw66] R. E. Hawkins and D. W. Davidson, *J. Phys. Chem.*, Vol. **70**, p. 1889, 1966
- [Her02] K. Hermansson, *J. Phys. Chem. A*, Vol. **106**, p. 4695, 2002
- [Hor97] S. Horikawa *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, Vol. **101**, p. 6290, 1997
- [Ino84] *Innova 90 Operating Instructions*, Coherent Paolo Alto, 1984
- [Jac96] D. Jacobs, *NMR-Relaxation verschiedener Gastmoleküle in Clathrat-Hydraten*, Dissertation RWTH Aachen, 1996
- [Jef97] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, 1997
- [Jon03] C. Y. Jones *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, Vol. **107**, p. 6026, 2003
- [Kie95] W. Kiefer, *Raman-Spektroskopie aus D. Haarer und H. Spiess (Hrsg.): Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Darmstadt, 1995
- [Kif85] H. Kiefte, M. J. Clouter, R. E. Gagnon, *J. Phys. Chem.*, Vol. **89**, p. 3103, 1985

- [Kir00] T. M. Kirschgen, *²H-NMR-Untersuchungen zur Dynamik im Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat*, Dissertation RWTH Aachen, 2001
- [Kla01] E. P. van Klaveren *et al.*, *J. Chem. Phys.*, Vol. **115**, p. 10500, 2001
- [Kuh00] W. F. Kuhs, A. Klapproth *et al.*, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. **27**, p. 2929, 2000
- [Koh02] C. A. Koh, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. **31**, p. 157, 2002
- [Lan34] L. D. Landau, G. Placzek, *Phys. Z., Sowjetunion*, Vol. **5**, p. 172, 1934
- [Lar98] R. Larsen, C. A. Knight, and E. D. Sloan, *Fluid Phase Equil.*, Vol. **150-151**, p. 353, 1998
- [Ley91] Leybold Heraeus, *VSK 4-320 Verdampfer-Kryostat*, Köln, 1991
- [Lov03] J. S. Loveday *et al.*, *Nature* Vol. **410**, p. 661, 2001
- [Mak65] T. C. W. Mak, R. K. McMullan, *J. Chem. Phys.*, Vol. **42**, p. 2732, 1965
- [Mel02] V. P. Mel'nikov, A. N. Nesterov, and V. V. Feklistov, *Russ. Journal of Physical Chemistry*, Vol. **76**, p. 1186, 2002
- [Mil50] F. A. Miller, R. G. Inskeep, *J. Chem. Phys.*, Vol. **18**, p. 1519, 1950
- [Ohm03] R. Ohmura *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, Vol. **107**, p. 5289, 2003
- [Ost77] J. Ostwald, W. Pazold, and O. Weiss, *Appl. Phys.*, Vol. **13**, p. 351, 1977
- [Pau52] L. Pauling and R. E. Mash, *Proc. Natl. Acad. Sci USA* Vol. **38**, p. 112, 1952
- [Pim60] G. C. Pimentel and A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond* Freeman and Company, San Francisco und London 1960
- [Pet99] V. F. Petrenko, R. W. Whithworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, Oxford 1999
- [Rah73] A. Rahman, F. H. Stillinger, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **95**, p. 7953, 1973
- [RaU1000] *Ramanor U 1000 Monochromator Instructions*, I. S. A. Jobun Yvon, Longjumeau, France
- [Sah04] P. K. Sahu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. **386**, p. 341, 2004
- [San80] J. R. Sandercock, *US Patent* 4, 225, 236, 1980

- [San82] J. R. Sandercock, *Trends in Brillouin scattering: studies of opaque materials, supported films, and central modes*, in *Light scattering in solids III* ed. by M. Cardona, G. Güntherodt, *Topics in Applied Phys. 51* Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1982
- [Scho03] H. Schober *et al.*, *Eur. Phys. J. E*, Vol. **12**, p. 41, 2003
- [Sch94] J. Schulze, *Quantitative Gasblasenanalyse mittels Raman-Spektroskopie*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1994
- [Slo98] E. D. Sloan Jr., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Marcel Dekker Inc., New York 1998
- [Slo02] S. Subramanian, E. D. Sloan, *J. Phys. Chem. B*, Vol. **106**, p. 4348, 2002
- [Sta03] D. K. Staykova, W. F. Kuhs *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, Vol. **107**, p. 20299, 2003
- [vSta51] M. von Stackelberg, H. R. Müller, *J. Chem. Phys.*, Vol. **19**, p. 1319, 1951
- [Tak02] Y. Takebayashi *et al.*, *Proceeding of the IV International Clathrate Hydrate Conference, Japan*, p. 644, 2002
- [Tan97] H. Tanaka *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, Vol. **101**, p. 6560, 1997
- [Tan03] H. Tanaka, *Can. J. Phys.*, Vol. **81**, p. 55, 2003
- [Tse83] J. S. Tse, M. Klein, and I. R. McDonald, *J. Chem. Phys.*, Vol. **78**, p. 2096, 1983
- [Tul98] C. A. Tulk, D. D. Klug, and J. A. Ripmeester, *J. Phys. Chem. A*, Vol. **102**, p. 8734, 1998
- [Uda01] K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, and J.A. Ripmeester, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. **40**, p. 1303, 2001
- [vdW59] J. H. van der Waals, J. C. Platteeuw, *Adv. Chem. Phys.*, Vol. **2**, p. 1, 1959
- [Wha77] E. Whalley, *Can. J. Chem.*, Vol. **55**, p. 3429, 1977
- [Whi85] M. A. White, M. T. MacLean, *J. Phys. Chem.*, Vol. **89**, p. 1380, 1985
- [Yam87] O. Yamamuro, M. Oguni *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. **49**, p. 425, 1987

DANKSAGUNG

Ich danke allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, und allen, die mich während meines Dissertationsprojektes unterstützt haben.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. R. Feile für die Betreuung und das in mich gesetzte Vertrauen, welches mir eine freie und selbstständige Arbeit ermöglichte.

Dank gilt auch Thomas Kirschgen für das Überlassen seiner Literatursammlung und Doktorarbeit, sowie den informativen Gesprächen zu Beginn meiner Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen, die für die hervorragende Arbeitsatmosphäre in der AG-Feile ausschlaggebend waren. Namentlich sind vor allem Stefan Knöß, Beata Walasek, Roland Roth und Benjamin Doenigus genannt. Ohne sie, die trotz ihrer Eingebundenheit in ihrer eigene Arbeit immer ein offenes Ohr für meine Probleme hatten und mir mit Rat und Tat zur Seite standen, wäre vieles bei der Durchführung dieser Arbeit wesentlich schwieriger gewesen.

Dank gilt auch allen Korrekturlesern, mit deren Hilfe dem Fehlerteufel zumindest ein wenig Einhalt geboten werden konnte.

Ausgespart werden soll auch nicht das Sekretariat mit Frau R. Geibel und Frau H. Neumann, deren tatkräftige Unterstützung in allen geschäftlichen und bürokratischen Angelegenheiten eine große Hilfe war.

Zudem gehören Herrn Nikolai und dem Team der Feinmechanikwerkstatt für die prompt und hervorragend ausgeführten Arbeiten, Herrn Freytag für die Bereitstellung des flüssigen Heliums und Herrn Weber mit dem Team der Elektronikwerkstatt für die Behebung diverser Elektronikprobleme ein besonderer Dank.

Dank gilt auch meinen Eltern, die mir mein Studium mit anschließender Dissertation überhaupt erst ermöglicht haben.

Und natürlich gilt mein Dank auch all denen, die keinen direkten Einfluss auf diese Arbeit hatten, aber auf vielfältige Art sowohl eine große Hilfe als auch willkommene Abwechslung bedeuteten.

Lebenslauf

Sascha Eschborn
Frenaystr. 27
64625 Bensheim

10. Januar 1974	geboren in Bensheim
1980–1984	Joseph-Heckler-Grundschule in Bensheim
1984–1993	Altes Kurfürstliches Gymnasium (AKG) in Bensheim
1993	Abitur
1993–1994	Zivildienst in der individuellen Schwerstbehindertenbetreuung
1994–1999	Studium der Physik an der Technischen Universität Darmstadt
1996	Vordiplom
1998–1999	Diplomarbeit in experimenteller Festkörperphysik mit dem Titel „Raman-Streuung an dotierten Lanthanmanganatfilmen“
1999	Abschluss des Physikstudiums mit Diplom
seit August 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Feile